دكتور عباس الحميدى

الألوان الطبيعية

فى الأغذية والأدوية






حقوق النشر

الطبعة الأولى: حقوق التأليف والطبع والنشر © ١٩٩٥

المكتبة الأكاديمية

١٢١ ش التحرير - الدقي - القاهره

تليفون: ٣٤٨٥٢٨٢ / ٣٤٩١٨٩٠

تلكس: ABCMN U N ٩٤١٢٤

فاكس: ٣٤٩١٨٩٠ - ٢٠٢

الألوان الطبيعية

فى الأغذية والأدوية

تأليف

أستاذ دكتور/ عباس الحميدى

المركز القومى للبحوث



الناشر

المكتبة الاكاديمية

١٩٩٥

لا بورك لي في طلوع شمس ذلك اليوم
الذي لا ازداد فيه علما يقربني إلي الله تعالي

[حديث شريف]

المحتويات

الصفحة

الصفحة

الصفحة

الصفحة

الصفحة

الصفحة

مقدمة

إن واقعنا العربى ـ تفتقر فيه المكتبة العربية ـ لمرجع متخصص يكون وقفاً فقط على الألوان الطبيعية، بدلا من تواجدها مبعثرة بالعربية فى كتب أو مؤلفات أو مراجع علوم النبات والكمياء والطب والصيدلة والصناعات المختلفة ـ على الأخص علاقة الألوان بالإنسان فى مأكله ومداواته وملبسه ومسكنه، وفى مايتجمل به من مواد تلامس أعضاء جسمه المختلفة ـ على الأخص أجزاء الوجه ـ الفـم ـ (الشفاه) والعين، وكتبانا هذا الوجيز يمس دون الخوض العلمى التقنى أو التطبيقى المفصل ومن الناحية الاقتصادية لحد ما إلى جانب تنويه مبسط بالاحتمالات المستقبلية ـ نظراً للتطور الهائل فى مجالات التقنية الحيوية والكيمياء الحيوية ـ والتنويه عن بعض الألوان الطبيعية التى يمكن أن تستعمل بعد الحصول عليها من مصادرها الطبيعية ـ وسيكون مرورنا سهلا مبسطا ببعض القواعد والثوابت الفيزيائية والكيميائية الحيوية للتعرف بهذه المركبات الطبيعية ـ وهذا الكتاب يستفيد منه المهندس الغذائى ومحلل الأغذية (الرقابة) والمدرس والأستاذ وطالب البحث والنباتى والطبيب والصيدلى.

إن ثورة الهندسة الوراثية وتقنية زراعة الخلايا والأنسجة والبروتوبلازم، سوف تضيف عشرات المركبات الطبيعية الملونة، سواء بزيادة الإنتاجية التى بلغت فى بعض الحالات ٨٤٥ ضعفا ـ فيما هو معروف من الألوان الطبيعية أو ما يمكن أن تسفر عنه التوليفات الحيوية داخل المورثات (الجينات) من أكوام هذه المعلومات ذات الأهمية العلمية البحتة أو التطبيقية الصناعية أو التقنية الاقتصادية. ولسنا فى موقف يمكننا أن نحكم بين الرأى القائل بأن هذه الهندسة الوراثية لها محاذيرها وبين الرأى الذى

يقول بالاعتماد على تحسين الموجود الطبيعى دون الدخول فى متاهات ليست مضمونة المستقبل ـ قد تظهر آثارها أو محاذيرها بعد عشرات السنين.

وعلى الرغم من التقدم المذهل فى التقنية الحيوية ونقل المورثات فى مختلف مجالات علم الحياة (البيولوجى) فإن إنتاجية المورثات فى أنواع معينة من الكائنات تفوق فى مدى تقبلها لاستغلال غيرها من مورثات أخرى ـ ففى مجال ملونات الأغذية نجد أن البكتريا ووحيدات الخلية من الفطريات البسيطة والطحالب، وكذلك العوالق الحيوانية ـ هذه الكائنات ينظر إليها أنها سوف تكون مصدراً مستمراً اقتصاديا للألوان الطبيعية ـ بفضل مقدرتها على العطاء باستعمال المتاح من المزارع التقنية ـ ونجد أن الصبغات فى الكائنات الأكثر رقياً فى الحيوان والنبات والفطريات المعقدة تكون أقل عطاء بسبب التركيب المعقد لأنسجتها التى توجد فيها هذه الألوان ـ أو بسبب أن الصبغة تكون تحت ظروف حرجة من النمو أثناء دورة حياتها المعقدة.

فمثلا تتكون الصبغات التى تستعمل فى جذب الحيوانات لإتمام عملية الإكثار (التلقيح) بعد استكمال بقية الخطوات فى دورة حياة الكائن ـ وهى بذلك قد لاتكون سهلة الاستغلال خلال عمليات نقل المورثات. والصبغات التى تتواجد بتركيزات منخفضة أثناء معظم دورة الحياة فى الكائن الحى، والتى تؤدى وظائف (على سبيل المثال) فى صبرها على تحمل الضغوط الواقعة عليها (بسبب عوامل بيئية وأرضية ومناخية) ربما تكون أكثر قابلية للاستغلال (ربما عندما تتغير هذه الظروف).

أ. د. عباس الحميدى

* **تلميح تاريخي:**

يمكن إرجاع أول استعمال بشرى للألوان عندما لاحظ اللون الناتج من عملية الوشم في جسمه (تجرى بعمل مواضع فى الجسم بآلة تترك أثراً فيه ثم يوضع اللون مكان هذا الأثر).

وكذلك من تدرج اللون الناشئ من الحروق والإصابات فى جسمه ـ فى مراحل التئام هذه الجروح أو الإصابات. ويقال أن سكان البحيرات ـ فى أوروبا فى العصر البرنزى كانت لهم دراية فنية باللون والتلوين، كذلك ما يروى عن سكان الصين والهند وبلاد النهرين من استعمالهم لها ـ ولا تزال إيران تحتل مكانها القديم فى صناعة صباغة السجاد الملون ـ ولا جدال فى أن قدماء المصريين تركوا لنا كما هائلا منذ آلاف السنين من استعمال هذه الألوان التى لا تزال تحتفظ بالكثير من هويتها إلى يومنا هذا كذلك عرف الرومان استعمال الشب والزاج ـ كبريتات الحديد والنحاس فى الدباغة والصباغة. والشعوب القديمة وفى العصور الوسطى تفننوا وترنموا بالشعر بالألوان فى الغزل والجمال والحب والفراق والحزن والألم..

ومنذ قرون عديدة كانت تركيبة (توليفة) أو صيغة Formulation أى صبغة للأطعمة فى غاية السرية لرجال الصناعة فى تلك الأزمنة سواء أكانت مدونة أو متداولة بالقول من فم إلى فم على مر الأجيال. وذلك كان الضمان للنوعية والتقنين لمنتج معين، وفى الوقت الحديث فإن المواد الغذائية تصنع بشروط تقنية حديثة مع الأخذ فى الاعتبار ـ المطالب الخاصة بالتغذية الوظيفية، وكذلك معرفة مطالب السوق المختلفه ـ لهذا السبب فإن معرفة الصبغ وتركيب المكونات ومصادرها وطرق تقنينها تلعب دوراً هاماً لتحديد خصائص فردية لكل منتج على حدة على أسس حديثة.

والشخصية الفردية تعتبر مطلبا عند الإشارة إلى طراز زيادة الذوق للمنتج النهائى القابل للتغير والذى يستعمل فيه النكهة الطبيعية مثل استعمال هذه النكهات فى اللحوم.

تصاحب الألوان الإنسان منذ ولادته ـ فى ثيابه التى كانت تصبغ بالكركم والزعفران والقرطم وخضابه بالحناء إلى يوم وفاته وانتقاله إلى مقبرته المزركشة بألوانها الزاهية (مقابر الفراعنة. والأباطرة والأكاسرة).

• وكانت أهم النباتات التى استخدمت قديما للتلوين الطبيعى هى:

١ - بليحه: Reseda Iuteola (Resedaceae) dyres weed

التى تنتج لونا أصفراً من الأوراق والسيقان والأزهار ولكن أمكن استبدال هذا النبات بشجرة Qureus (Q. tinctoria) Velutina Lam black Oak Bartram التى يحصل من قلفها على مادة (كورسترين quercitrin) صفراء اللون. وكانت الثياب البيضاء تصبغ بنبات البليحة باللون الأصفر والثياب ذات اللون الأزرق كانت تتحول إلى اللون الأخضر. ولكن هذه الشجرة فقدت أهميتها بظهور الألوان التشييدية.

٢ ـ ورد النيل: Isatis Tinctoria (Cruciferae

أقدم لون أزرق فى التاريخ حيث استعملت الأوراق لهذا الغرض. وحوالى سنة ١٢٩٠ كانت مدينة أرفورت Erfurt فى ألمانيا تشتهر بزراعة هذا النبات (والذى كان يزرع أيضا فى بعض البلاد الأوروبية «فرنسا») وبلغ من أهمية زراعة هذا النبات للتلوين أن ظهرت طبقة فى غاية الثراء أمكنها أن تمول تشييد جامعة فى هذا البلد وتنفق عليها، غير أن ظهور صبغة النيلة من نبات النيلة Indigofera tinctoria وكذلك نبات I. arrecta (Leguminosae) فى آسيا وأفريقيا ـ فى عهد الفتوحات الأوروبية الاستعمارية قضى على هذه المزارع الألمانية ـ بسبب زهادة سعر النيلة على الرغم من الجمارك التى فرضت على المستورد ـ ولكن الزراعة عادة مرة أخرى فى عهد نابليون بسبب الحصار البحرى الذى فرض على أوروبا فى ذلك الوقت، وظلت

هكذا اقتصاديا حتى ظهور الألوان التشييدية التى قام بها العالم الألمانى فون باير Von Bayer من تقطير قار الفحم (١٨٧٨) وذلك فى سنة ١٨٩٧ تقريبا، وأمكن تحضير الانثراسين والانثراكينونات من القطران ومشتقاته.

٣ ـ فوة الصباغين : Rubia tinctorium (Rubiaceae)

يحصل من جذورها على لون أحمر مضئ alizarin يسمى (أحمر تركى) الذى يستعمل أساساً لتلوين الصوف (اللون الأحمر فى سراويل الجنود الفرنسيين سابقا). وينمو هذا النبات المعمر فى منطقة البحر الأبيض المتوسط وأزهاره صفراء اللون. وقد ضمرت زراعة هذا النبات اقتصاديا بسبب منافسة الألوان التشييدية.

٤ ـ القرطم : Carthamus tinctorius (Asteraceae)

٥ ـ النيلة : Indigofera tinctoria (Leguminosae)

أصل هذا النبات فى الهند ويحصل منه ومن غيره من نفس الجنس على صبغة النيلة من الأوراق. ويبلغ محتوى اللون فى هذا النبات ٣٠ ضعف الكمية الموجودة فى نبات ورد النيل Isatis وأهم مناطق زراعته السنغال حيث يحصد ٣ ـ ٤ مرات فى السنة ـ ولكن منافسة المواد التشييدية أثرت على زراعته وحدث حوالى عام ١٦٠٠ أنه بجانب الصباغة بنبات ورد النيل إدخال الصباغة بالنيلة لتقوية اللون الأزرق. وكانت هذه الإضافة تزداد رويداً رويداً عن طريق استخدام النيلة حتى اندثرت زراعة ورد النيل. وكانت عقوبة الإعدام لكل من يستعمل النيلة فى مقاطعة ساكسن بألمانيا (١٦٥٠ ـ ١٦٥٣). وفى مدينة نورنبرج بألمانيا كان زراع ورد النيل يقسمون سنوياً بعدم استعمال ورد النيل فى احتفال يقام لهذا الغرض ـ إلى أن أمكن للانجليز زراعة مساحات واسعة من نبات النيلة فى الهند الأمر الذى جلب لهم ثراءً فاحشاً. وظلت الهند أكبر مصدر للنيلة حتى قرب نهاية القرن التاسع عشر.

وعندما تحول الإنسان الأول Homo erectum والإنسان الحالىHomo sapiens sapiens من مهنة الصيد الأساسية فى غذائه والتجوال، وبدأ يستقر ويعرف استعمال

النار منذ ٤٠٠,٠٠٠ سنة إلى عملية الطهى تولد فيه فن استعمال التوابل وتلوين الأطعمة وعرف أن العين تتذوق الطعام قبل الفم أو اللسان.

*** علاقة الإنسان بالألوان:**

منذ قرون بعيدة كانت الألوان جزءاً أساسياً فى تجهيز الأطعمة للإنسان (ثم الحيوان خاصة الآن فى أغذية طيور الزينة) والطبيعة يمكنها أن تمدنا بمئات الألوان الطبيعية الجذابة وبعضها مأمون الاستعمال.

إن وقع العين على الطعام ينبئ عن مذاقه ونكهته فى كثير من الأحيان. إن المنظر (اللونى) يحدد مدى القابلية للطعام. فنحن نتجنب رؤية الخضار الذى اعتراه الذبول أو الفاكهة المعطوبة أو اللحم الفاسد أو الطعام الذى طالت مدة طهية (بدليل تغيير اللون) وأن الانسجام بين اللون أو النكهه توأمان متلازمان فى الأطعمة عليهما يتوقف مدى القابلية الطعام. كذلك توجد علاقة بين المذاق الحلو فى الطعام ولونه فقد وجد أن الحلاوة فى الطعام تزداد من ٢ ـ ١٢٪ كلما زاد اللون فى الفراولة (عملية الطهى المراد منها أيضا المحافظة على القيمة الغذائية للطعام إلى جانب المحافظة على اللون ـ فمثلا العصيدة أو الفطائر أو الحلويات يضاف إليها البيض المضروب ـ كما أن عصير الليمون يضاف لمنع ظهور اللون البنى فى الفواكه. وتوجد فى الأسواق حالياً أصناف جديدة من الفلفل (فلفل الخضار) ذات ألوان خضراء أو صفراء أو حمراء أو أرجوانية بدرجات مختلفة. والمكون الأساسى للطعام له لونه الذاتى أو الحقيقى مثل البيض أو الفاكهة أو الخضراوات أو اللحم، كما أنه حاليا تنتج ألوان أثناء عملية الطهى أو التجهيز أو التحضير ـ ولون الفواكه والخضراوات يتغير حسب الموسم والعمر أو الظروف المناخية والمعاملات الزراعية، وقد تفقد المواد الأولية فى إحدى هذه العمليات.

لقد ترقى الإنسان فى أحاسيسه ومشاعره وبدأت لمسات الجمال والأخاء والحب تغوص فى أعماقه ـ فترجم هذه الأحاسيس بلغة الألوان دون أن يتفوه حتى بالإشارة إن الألوان تتكلم فهى تدعو من تشاء وتنفر من تشاء ـ حتى الحشرات تنجذب إليها

لتؤدى وظيفة التلقيح ـ مساهمة منها فى أعمار الأرض وتوفير الرزق للإنسان والحيوان بقدرة الله تعالى ـ ولذا فإن الألوان نعمة من نعم الله تعالى على الإنسان فى مأكله ومشربه ودوائه وملبسه ومسكنه، وما يطلى فيه من الألوان على الجدران (ورق الحائط) بألوانه المختلفة، وفى أثاثه المنزلى المختلف الألوان ـ وستبقى كذلك مصدراً للإيحاء والإلهام لأهل الفن وذواقه الجمال ـ حتى الأطفال فى الشوارع وهم يرسمون على الأرض بمختلف الألوان تعبيراً عن ما فى أنفسهم.

ومن قديم الزمان كان لون الطعام ـ النباتى أو الحيوانى ـ يدخل ضمن بنود التحكيم على مدى تقبل الإنسان لنوعية الطعام ليس من أجل الشبع فقط، ولكن لإدخال البهجة والسرور عند النظر للمائدة. وكان تغيير اللون فى هذه الأطعمه يدل على مدى صلاحيتها واستمراريتها أو الحكم على طريقة التجهيز ـ إن القليل منا يعتمد فى محيطه على ما ينتج من خيرات الأرض والمحيطات ـ ولذا تعلم الإنسان كيف يخزن ويعبئ موارده من الأغذية المستوردة ويحافظ عليها ويحسنها من التلف ـ لذا استوجب الأمر الوصول إلى كيفية استمرارية الألوان الطبيعية فى الأطعمة أثناء وبعد تحضيرها حتى تصل إلى فم المستهلك ـ وذلك لأن هذه الألوان الطبيعية ذات حساسية شديدة للعوامل المختلفة الطبيعية الفيزيائية والكيميائية الحيوية ـ وأن هذه الألوان بمجرد مفارقتها للخلايا الحيوانية الحية ـ تبدأ فيها مظاهر التحلل اللونى إلا تحت ظروف خاصة.

وفى كثير من الأحيان لا يكون بالمواد الغذائية الطبيعية كمية كافية جذابة من التلوين المطلوب ـ أو قد يحدث أن يظهر لهذه المواد الغذائية عند الطهى أو التجهيز فى المصنع الغذائى ألوان ليست جذابة فتبحث ربة البيت أو الطاهى أو المهندس الغذائى عن وسيلة تلوين للوصول إلى مقدار الجاذبية إلى تناسب الأذواق المختلفة للمستهلكين وبالتالى أصبح لزاما على مهنة وفن التصنيع الغذائى أن يكون لديها مدى واسع (درجات من الطيف اللونى) من الألوان المختلفة التى تعود المستهلك على مر الإجيال أن يتبين عدم خطورتها وعندئذ لزم الأمر أن تبحث الصناعات الغذائية عن مصادر ثابته للألوان الطبيعية وكيفية استعمالاتها للوصول إلى المقننات القانونية (التشريعية) المطلوبة ـ دوليا ومحليا والمرغوبة لمنتجاتها.

ليس هناك شك فى بعض الأحيان أن يكون هناك استعمال سيئ للألوان فى المواد الغذائية ـ تحجب فيها بعض خواصها أو صفاتها أو مظاهرها والتى تكون قد اعتراها التلف أو الفساد لأى سبب من الأسباب ـ ويجب هنا أن لايكون لمثل هذه الحالات ما يبرر إلقاء اللوم على اللون الطبيعى المضاف مما قد يتسبب عنه الاحتراس فى استعمال اللون المعين أو حتى مجرد تحريمه أو تجريمه. أن الأبحاث والدراسات التى تجرى اليوم لا تقتصر على مجرد البحث فى مجال التغذية الفسيولوجيه بل يشترك فى ذلك أيضا الأبحاث فى الناحية الجمالية فى التغذية aethetics وإن إنتاج الطعام بمعناه فى العصر الحديث ومختلف العمليات الصناعية تقدمت بدرجة كبيرة أصبح معها فى الإمكان تقديم تشكيلة كبيرة من الخيارات لشرائح عريضة من البشر ـ ليس فقط من أجل إشباع البطون، ولكن أيضا لإشباع النفس البشرية من الناحية الجمالية ـ وهذا الموقف ينتج عنه وفرة فى الأغذية المجهزة processed ـ وأصبح التنافس كبيراً فيما يختص بطريقة عرضها وسهولتها ومنظرها حيث يلعب اللون دوره الهام.

هذا الخليط من الألوان ـ عامة ـ أما مصدره نباتى أو حيوانى (الأسماك، البيض، القواقع) أو معدنى فى صورة أملاح لبعض المعادن مثل النحاس والحديد والكوبلت والألومنيوم. أو عن طريق التشييد الكيماوى ـ كما هو معروف فى علم الكيمياء العضوية الضوئية. أو فى بعض الخطوات أثناء التجهيز مثل إنتاج الكرملات من السكريات (منتج طبيعى) بألوانها المتدرجة من البنى الفاتح إلى البنى الداكن ـ حسب الرغبة ـ أو فى بعض الألوان التى تظهر على أنواع معينة من الجبن بسبب ظهور أو إضافة بعض الكائنات الدقيقة ـ مثل فطر البنسلين ـ لإتمام عملية الإنضاج.

وبهذه المناسبة لا تستطيع أن نغفل ـ هنا ـ الكم الهائل من الألوان التى تدخل فى صناعة الدباغة أو الصباغة ـ ولكن ليس هذا موضوعنا.

إن علم النفس اللونى Color Psychology أحد فروع علم النفس يشرح لنا تأثير اللون فى الحالة النفسية للإنسان ـ فى سروره وحزنه وفى الترويح عن النفس بالألوان وفى المحبة والأخاء وعلاقة المرء بالآخرين.

* **لماذا تضاف الألوان للأغذية:**

هناك أسباب عديدة لهذه الإضافة نذكر منها:

١ ـ تعزيز اللون الأصلي الموجود فى الطعام ـ ولكن وجوده بدرجة أقل مما يتطلبه الذوق أو المستهلك.

٢ ـ التأكد من أن اللون لا يتذبذب أثناء التصنيع من طريحة إلى طريحة.

٣ ـ المحافظة على اللون الأصلى للغذاء الخام (المصنع) إذا ما تعرض للتغيير أثناء الصناعة.

٤ ـ بعض المنتجات الغذائية مثل الحلويات والسكريات والمثلجات والمشروبات التى قد لا يكون لها لون من الأصل.

٥ ـ اختلاف وقت نضج الفاكهة أو الخضراوات مما يدعو إلى استعمال اللون للإسراع باللحاق بالسوق (بسبب عوامل المناخ).

وتعتبر صناعة المستحضرات الدوائية (الملونة) أكثر تكلفة من صناعة المنتجات الغذائية الملونة ـ وذلك نسبة إلى تعدد شكل ونوعية الحبوب أو الأقراص أو الكبسولات أو المسحوق أو الحبيبات التى يدخل فى صناعتها مواد مثل الجلاتين أو الصمغ العربى أو السكريات أو النشويات.

* **كيف وأين تنشأ الألوان الطبيعية:**

الشمس هى الحياة ومعها العناصر الأخرى (الماء ـ التراب ـ الهواء) ثم الانزيمات، وعملية التشييد الضوئى الكيميائى photosynthetic chemical process هى أساس هذا المنشأ فى منظومة ثلاثية: ضوء + ماء + ثانى أكسيد الكربون، تيسير منتظمة منذ ملايين السنين وحتى يرث الله الأرض ومن عليها أو كما يشاء الله.

واليخضور جزء من هذه المنظومة له أهميته. وهو المعبر عن اللون الأخضر وهو مركب عضوى كربونى ـ وأول ما ينشأ فى هذه المنظومة سكر الجلوكوز فى المعادلة:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{يخضــور}]{\text{طاقة ضوئية}} (CH_2O) + O_2 + H_2O$$

فى خطوات سابقة له. يوجد CO_2 فى الجو بنسبة ٠,٠٣٪ ومن هذه النسبة الضئيلة بالنسبة لما يوجد فى الغلاف الجوى يتكون سنويا حوالى (٥٠,٠٠٠) مليون طن مركبات كربونية ــ وليس من السهل تصور هذه الكمية، ولكن حسابيا يمكن القول بأنها تعادل مساحة من الأرض مقدارها كيلو متر بإرتفاع ١٠٠ كيلو متر (هذا بالإضافة إلى كميات هذا الغاز الذائب أو على شكل ملح بيكربونات فى مياه المحيطات والأنهار والمياه الجوفية. وفى هذه العملية الحيوية لحياة الإنسان والحيوان ينتج O_2 وتقدر كمية O_2 التى يحتاجها جرام واحد من النبات الأخضر الطازج إلى حوالى ٥٠٠ مجم بينما يحتاج المرء، وهو فى حالة السكون إلى ٢٠٠ مجم من هذا الغاز الحيوى. أى أن الأوراق تحتاج إلى ضعف احتياج الإنسان ــ وهو فى حالة السكون من هذا الغاز (بمعنى أن ٣٥ كجم نباتات طازجة تحتاج إلى ضعف احتياج الإنسان فى حالة سكون ووزنه ٧٠ كجم) والمهتمون بشئون البيئة يخشون من نقصان الغطاء الأخضر للأرض بسبب سوء استغلال أو تدهور الغابات، ولكن تحويل الأرض إلى مساحات خضراء ومزارع فى الصحارى، وعلى قمم الجبال العارية قد تكون فيه بعض أو معظم الاستعاضه عن فقدان الغابات الطبيعية.

والبلاستيدات الخضراء هى الجهاز الأساسى فى المملكة النباتية التى تجرى داخلها هذه العملية الحيوية. توجد من هذه البلاستيدات أنواع، والبلاستيدات يمكنها أن تقوم بمفردها (مستقلة) بوظائف النبات التام التكوين لهذه العملية ــ حيث استعملت الآن فى زراعة الخلية ــ ويمكنها أن تنقسم مثل الميتوكوندريا أو مثل البكتريا البدائية، وتستطيع أن تكون الحامض النووى الخاص بها وتشييد البروتينات والدهون. كما أنها يمكنها أن تتجدد من جسيم البروبلاستيد ــ وهى توجد بصفة شائعة فى جميع النباتات ماعدا الفطريات وبعض البكتريا. وشكل البلاستيده الأسطوانى يمكن الضوء من النفاذ إلى غور البلاستيده بما لايسمح للضوء بأن

ينعكس أو يرتد من خلال جدار الخلية. وهى تمتص جميع الموجات الضوئية على الأخص اللون البنفسجى الأزرق الشديد اللونية والأحمر فيما عدا ألوان الموجات الطولية الحمراء وتحت الحمراء ـ وينتج عنه أن الحرارة ترتد (تنعكس) ويلاحظ أن محلول اليخضور المركز فى أنبوبة الاختبار يظهر بلون أحمر داكن فى اللون ذى الموجة الطويلة. والأوراق الخضراء تمتص ٧٠٪ من الضوء الأخضر وكمية أقل من الضواء الأحمر (كفاءة امتصاصها له ٩٠٪) والأزرق (٩٠٪) واللون الأخضر يظهر بهذه الصورة بسبب الأرجوان المرأى (Visual purple (rhodopsin الموجود فى تركيب مادة العين (قريب الصلة بالكاروتينات).

ومن أنواع البلاستيدات الأخرى ماهو عديم اللون (ليكوبلاستيدات leucoplas-tids أى (بدون صبغة) ولكنها تستطيع أن تشيد اليخضور تحت ظروف خاصة، وهذه توجد فى أديم البصل والتفاح والجذور والسيقان التخزينية (تحت الأرضية) وكذلك ايثوبلاستيدات etioplastids فى نباتات الظل والبلاستيدات ذات ألوان أخرى كروموبلاستيدات chromoplastids ذات حوامل ألوان chromatophores مثل phycoplastids فى الطحالب rhodoplastids .

*** التشريع :**

يجب على الكيميائى ومحلل الأغذية (الرقابة) والمهندس الغذائى والطبيب والصيدلى ـ أن يكون ملماً أو قادراً على الإلمام بالتشريعات المحلية أو الدولية المعنية التى تتعامل معها الدولة فى موضوع الألوان.

جميع الدول تحرص على المحافظة على صحة المواطنين على الأخص فيما يختص بالغذاء والدواء وعلى النطاق العالمى لايوجد عادة أى حجر أو خطر داهم من استعمال الملونات الطبيعية إلا فى النادر وتحت ظروف خاصة) سواء أكانت هذه الألوان من مصدر نباتى أو حيوانى، حيث أن الكثير منها موجود أصلا فى أغذيتنا مثل الجزر والطماطم وفلفل الخضار، والفواكه الملونة واللحوم والطيور والأسماك

وغيرها من الحيوانات المائية ـ ولكن قد يكون هناك بعض التوجيه من حيث الكمية المسموح بها للإضافة فى المستحضرات المختلفة التى تدخل أو تلامس جسم الإنسان.

بعض الدول لا يوجد بها فى قوائم المسموح به من المواد الملونة تلك التى تستعمل أساسا كتوابل مثل الكركم والزعفران والفلفل الأحمر (المحتوى على المادة الحريفة ـ مثل الشطة) حيث أن هذه المصادر الطبيعية تستعمل أساساً بسبب نكهتها أو مذاقها أكثر من استعمالها كمواد ملونة. ويمكن الرجوع إلى تشريعات الدول المختلفة فى ما تسمح به من استعمال الملونات الطبيعية فى الأغذية. ولكننا نكتفى هنا بذكر بعض الأساسيات العامة التى تحدد استعمال اللون فى الأغذية تشريعيا:

١ ـ بعض التشريعات الوطنية تحدد فى قوائمها تلك الألوان التى يمكن إضافتها للأغذية.

٢ ـ استعمال اللون فى بلد ما يتحدد بنوعية الطعام المراد تلوينه.

٣ ـ النص على الكمية القصوى للون المراد إضافته لغذاء معين ـ فعلى سبيل المثال فى السويد ـ فإن مستخلص البنجر مسموح به فقط لتلوين بعض أنواع معينة من الأغذية مثل الحلويات والسكريات والمخبوزات والمثلجات. وهنا نذكر أنه توجد جرعة قصوى تحسب كالآتى (على سبيل المثال) يضاف ٢٠ جم / كجم بيتانين فى الحلويات السكرية والمخبوزات، ٥٠ مجم/ كجم فى المثلجات. ويلاحظ أن ٢٠ مجم / كجم تعادل ٤,٠٪ من مستخلص البنجر المحتوى على ٠,٥٪ بيتانين (وهذه تمثل القوة القياسية لمثل هذا المستخلص) ـ وغير مسموح به فى الحلويات الجافة أو المحفوظة أو مخلوط اللبن أو الحساء.

*** الوضع الدولى للألوان المستعملة فى الأغذية:**

لا يوجد حتى الآن توحيد عالمى لاستعمالات ملونات الأغذية ويرجع ذلك إلى أن الاختبارات الاقربازينيه (لتحديد السمية) تختلف حسب الدول ـ وذلك ربما مرجعه أساسا إلى العزة القومية أو الوطنية (كبرياء الوطن) وكذلك ضغط الرأى العام المحلى. ولذا فمن الصعب حتى الآن وضع تشريع عالمى موحد ـ ففى بعض الأحيان

تكون تجربة المادة الملونة بالحقن فى حيوانات التجارب سببا فى حدوث إصابة بالسرطان ـ مما يحرم معه استعمالها فى هذه الحالة ـ وأحيانا تكون التجربة بتعاطى حيوان التجارب للأغذية الملونة (عن طريق الفم) سببا فى حدوث السرطان ـ ولذا تختلف نتيجة الحكم من دولة إلى أخرى وعموما فإن الصبغات النباتية المستعملة فى الأغذية ـ غالباً ـ معفاة من اختبارات السمية ـ تلك الاختبارات ذات التكلفة الغالية التى تجرى على المركبات التشييدية ـ وهذا فى صالح استعمال الألوان الطبيعية التى تزداد استعمالاتها باضطراد. فى أمريكا يعرف اللون المضاف (إدارة الأغذية والأدوية FDA (ف د أ) . بأى خضاب dye أو صبغة pigment أو أى مواد أخرى تحضر أو يحصل عليها من مصدر نباتى أو حيوانى أو معدنى أو أى مصادر أخرى لها القدرة على تلوين الأطعمة والأدوية والمجملات cosmetics المستعملة فى أى جزء من الجسم الآدمى.

*** المضافات اللونية المجازة Certified :**

هى مركبات ذات بناء كيماوى معروف تنتج بالتشييد الكيماوى ويجب أن يمتثل للمواصفات عالية النقاوة الموضحة من قبل FDA (ف د أ). وكل طريحة (دفعة) مصنعه يجب أن تختبر من قبل هذه المؤسسة بقصد استجابتها للمواصفات. بالإضافة فإن كل مضافات الألوان المجازة تمر على دراسات سمية متكررة لضمان سلامتها والمضافات اللونية غير المجازة uncertified وهى ما يطلق عليها ألوان طبيعية من مصادر طبيعية أو تشييديه مطابقة synthetic duplicates.

*** بعض المآخذ على المضافات غير المجازة:**

١ ـ انخفاض قوة تصبيغها أحيانا.

٢ ـ ارتفاع تكلفتها (بمقارنتها بالمشيدات).

٣ ـ حساسية الاس الايدروجينىPH.

٤ ـ انخفاض ثباتها مع الحرارة والضوء.

٥ ـ عدم ضمان الحصول عليها بصفة منتظمة (عرضة لتقلبات المناخ والأسعار) .

٦ ـ فقيرة فى قوى التماسك (اللزوجة) وفيما يلى بيان ببعض المضافات غير المجازة:

بيان ببعض المضافات اللونية غير المجازة uncertified

	اللـــون المضـــاف	القيـــــود
١	دقيق الطحالب المجفف	فى علف الدواجن
٢	مستخلص الاناتو	لا يوجد
٣	بيتاكاروتين	لا يوجد
٤	بيتا ـ أبو ـ كاروتينال	١٥ مجم/ رطل
٥	كانتاكسانتين	٣٠ مجم/ رطل
٦	الكرمله	لا يوجد
٧	الكارمين	لا يوجد
٨	زيت اندوسيرم الذرة	فى علف الدواجن فقط
٩	زيت الجزر	لا يوجد
١٠	مستخلص الكوشينيال	لا يوجد
١١	دقيق بذرة القطن المحمص جزئيا خال من الدهنيات (مطبوخ).	لا يوجد
١٢	جلوكونات	تلوين الزيتون الأسود
١٣	عصير الفواكه وعصير الخضراوات	لا يوجد
١٤	مستخلص قشر العنب (جلد العنب) صنف اينوسبابينا	المشروبات والقواعد غير الكحولية
١٥	اكسيد الحديد	أغذية القطط والكلاب (حد أقصى ٠,٢٥٪)
١٦	البابريكا وراتنج البابريكا	لا يوجد
١٧	ريبوفلاڤين	لا يوجد
١٨	الزعفران	لا يوجد
١٩	دقيق نبات القطيفه	فى علف الدواجن
٢٠	ثانى اكسيد التيتانيوم	بحد أقصى ١٪
٢١	الكركم وراتنج الكركم	لا يوجد
٢٢	أزرق الترامارين	فى تلوين الملح

* **تعريف الصبغة فى المفهوم الحيوى:**

الصبغة الطبيعية ـ منتج طبيعى فى الخلية النباتية أو الحيوانية وقد تختزن فيها أو تنتقل كلها أو بعضها إلى أجزاء أخرى من الكائن الحى أو قد يتم طردها منها ـ وأحيانا على الأخص يكون هذا المركب منتجا أثناء موت الخلية أو بعد موتها (مثل الكومارينات (مشتقات فينولية بسيطة تعمل على منع التجلط أو التخثر) anticoagu-lant.

ويجدر بنا أن ننوه إلى أن الكرملات ذات الاستعمال الواسع بألوانها المتدرجة من البنى الفاتح إلى البنى الداكن ـ لاتوجد هكذا فى الطبيعة إذ أنها تحضر من نواتج طبيعية (سكريات) تحتوى على أحماض أمينية.

* **الصور التى تستعمل عليها الألوان أو الصبغات الطبيعية:**

هذه الصورة قد تكون:

١ ـ مسحوق.

٢ ـ سائل.

٣ ـ حبيبات.

٤ ـ معجون.

٥ ـ معلق.

وكل صورة من هذه الصور تؤدى غرضا معينا كما أن له محاسنه ومسالبه.

* المسحوق:

من محاسنه:

١ ـ يعتبر أرخص الصور.

٢ ـ سهولة الحصول عليه.

٣ ـ تناسقه فى حالة امتزاجه فى التحضيرات الغذائية الجافة.

٤ ـ سهولة الذوبان فى الماء (حسب مصدره) يجعل له مدى واسع فى الاستعمال.

مايؤخذ على المسحوق:

١ ـ فقير فى خواصه الانسيابيه flow characteristic.

٢ ـ المشاكل الناجمة عن النثر.

* السائل:

ربما يكون الصورة المثلى فى التسويق عند الحاجة إلى استعمال لون قابل للذوبان قبل الاستعمال فى هذه الحالة يذاب اللون فى مذيب مناسب ـ عادة الماء أو بروبيلين جليكول أو جلسرين أو المواد الحافظة التى تضاف لإطالة المدة أثناء التخزين.

وأهم مزاياه:

١ ـ تفادى المشاكل الناجمة عن النثر (فى حالة المسحوق).

٢ ـ عدم وجود تلوث أثناء إجراء العمليات المجاورة.

٣ ـ قلة مشاكل الرقابة.

٤ ـ تقبل العمال للعماملة معه

ومايؤخذ عليه:

١ ـ يحتاج إلى حيز أكبر فى التخزين.

٢ ـ أكثر نفقة فى الاستعمال بالمقارنة بالمسحوق.

* الحبيبات:

تقلل ولكنها لا تمنع المشاكل الناجمة عن استعمال المسحوق وهذه الصورة تعمل من خلال زيادة حجم الجزيئات.

ومن ومزاياها:

١ ـ أنها تقلل مخاطر النثر.

٢ ـ جودة خواصها الانسيابيه .

مايؤخذ عليها:

١ ـ كبر حجم الجزيئات لاستعمالها فى التحضيرات الغذائية الجافة dry mix.

٢ ـ أكثر تكلفة فى الاستعمال عن المسحوق وهذه الصورة (الحبيبات) يمكن تصنيعها فى إحدى الصور الآتية:

١ ـ تجفيف اللون النهائى بشكل عجينة سميكة ثم طحنها إلى الحجم المراد.

٢ ـ تكبيب (تكتيل) صورة المسحوق.

توجد صورة أخرى مثل المعلق والمعجون ـ وذلك حسب المادة اللونية المستعملة، ومن المسلم به أن الألوان الطبيعية عبارة عن مجموعة متباينة من الملونات ذات الصفات المختلفة للغاية من حيث الثبات للعوامل: (الضوء ـ الحرارة ـ الهواء). وكذلك من حيث الذوبان فى المحاليل المختلفة ـ وكل ملون يمكن الحصول عليه فى عدة صور مناسبة تطبيقية مختلفة الاستعمال. وكل صورة يتم تجهيزها بحيث تنسجم مع نوعية معينة من الأطعمة ـ وكل صورة من هذه الصور التى يمكن تطبيقها ماهى إلا تركيبة (صيغه) يمكن من خلالها استعمال أى مادة مضافة للأغذية بكل سهولة وكفاءة مع اى منتج غذائى يمكن تصنيعه. ويمكن تحضير المسحوق بشكل ناعم للغاية بالتجفيف بالرزاز spray drying أو قد يكون معلقا فى الماء أو الزيت النباتى مثل زيت الموالح الذى يمكن بالتالى تعليقه فى وسط مائى محتوى على مادة تساعد على التعلق أو التثبيت ـ ولذا فإنه توجد عدة عوامل تتعلق بهذه الصور التى يمكن تطبيقها والتى يحسن بأخصائى الأغذية الإلمام بكيفية معالجتها.

• ماهية اللون:

هل اللون ظاهرة فيزيائية أم ظاهرة حسية (تدرك بالحس)؟

أحد تعاريف اللون هو إحساس الشخص عندما تسقط الطاقة الناتجة من الإشعاع الموجود فى الطيف المرئى على شبكية العين ـ والحقيقة أن اللون يتوقف على الإحساس لما يراه المرء ـ وهذا أمر لا يمكن إغفاله، ولذا فإن من الضرورى أن يكون حكم المرء على اللون عن طريق الإحساس والعلماء الذين يرون أن ذلك مرجعه إلى ظواهر فيزيائية يغفلون الأثر التجريبى على الألوان (من مواقع الخبرة) وهذا يتوقف بالدرجه الأولى على خبرة المستهلك وذوقه ومطالبه فى الأكل والشرب والملبس

والمسكن، وفى ألوان أثاث المنزل والأدوات المنزلية الملونة وورق الحائط، وكذلك التأثير الخلقى الذى تتركه الألوان على البشر.

ومعالجة تفهم اللون يمكن توضيحها مبسطة بعلاقة اللون بطول الموجه الضوئية للدرجة القصوى للامتصاص فى الجزء المرأى من الطيف الكهرومغناطيسى ـ ويعبر عنه حسابيا ـ النانومتر nanometre. عند إمرار شعاع من الضوء خلال منشور زجاجى ـ فإن هذا الضوء يتحلل إلى مجموعة من الألوان مثل تلك التى نراها فى قوس قزح ـ وتستطيع عين الإنسان أن تميز حسيا عدد ٦ (ستة) من تدرجات الألوان hue وهى:

١ ـ اللون الأحمر فى حوالى ٧٠٠ ن م.
٢ ـ البرتقالى فى ـ ٦٢٥ ن م.
٣ ـ الأصفر فى حوالى ٦٠٠ ن م.
٤ ـ الأخضر فى ـ ٥٢٥ ن م.
٥ ـ الأزرق فى حوالى ٤٥٠ ن م.
٦ ـ البنفسجى فى أوائل ٤٠٠ ن م.

*** كيف تميز العين بين الألوان:**

ليس المجال هنا الخوض فى هذا الموضوع الذى يختص به الفيزيائيون أو أطباء العيون أو الكيميائيون. إنما المقصود هو محاولة عابرة لإطلاع القارئ غير المتخصص ـ على معلومة مبسطة عن هذه المقدرة الفائقة التى أودعها المولى عز وجل فى عين المخلوق ـ وذلك فيما يختص بعلاقة العين بالمواد الملونة فى الأغذية ـ وهو الإدراك الحسى لعين الشخص العادى المعافى لتدرج الألوان فى المواد مثل هذه العين يصعب تعريفها حيث أن ما تستطيع عين شخص ما أن تدركه بالحس للون مثل البنفسجى الزاهى (موف mauve هو عند شخص آخر قد يكون أرجوانيا أو أحمر (المقصود هنا عين الذكر). تستطيع عين الانسان أن تستبين مايقرب من ٦ ألوان رئيسية بالإضافة

إلى العديد من ما ينشأ من التداخلات بين هذه الألوان ـ وما لا تختلف فيه العين السليمة فى المتوسط العادى هى الأحمر ـ الأصفر ـ الأزرق وهذه الألوان الثلاثة الرئيسية غير المشتقه من الألوان الأخرى تتطابق تماما مع النماذج الثلاثة لصبغات العين، العين تستريح للأخضر ثم الأحمر ثم الأزرق. وكما يوجد الشعور النفسى السمعى (غناء) كذلك يوجد الشعور النفسى البصرى (لون).

تحتوى شبكية العين الحساسه للضوء فى مؤخرة العين البشرية على حوالى ٣ ملايين خلية مخروطيه cone - cells مدركة الحس للعين ١٠٠ (مائة) مليون خلايا عصوية rod cells وهذه الأخيرة لها دخل فى حدوث العمى للون عند النظر فى الضوء الخافت monochromatic vision وتحتوى كل خلية على واحد من عدة نواتج من صبغة بصرية مركبة (مبنيه على) بيتاكاروتين ومشتقات فيتامين أ متحدة مع مجموعة محدودة من البروتينات opsins وهذا المشتق الفيتامينى رتينول بدون تعديل يمتص الضوء فى أقصاه حوالى ٥٠٠ ن م ـ متطابقا بسهولة مع الطيف الشمسى ـ وخلايا المخاريط لمستويات مختلفه من الألوان الأكثر شيوعا ـ وهى الأزرق، الأخضر، وعليه فإن اللون، بهذا المفهوم هو محصلة تهيج المخاريط الحساسة فى الأحمر والأخضر ثم الأزرق والفرق بين بروتين الأحمر والأخضر هو بمقدار ١٥ من ٣٤٨ من شق الحامض الأمينى amino acid residue وهناك دراسات على الثدييات الراقية إلى أن التطور الذى حدث فيها هو فى فرق الـ (١٥) شق ـ ربما يكون هذا التطور قد تم حديثا.

من الناحية الأكلينيكية فإن عمى الألوان فى معظم الأحوال يتحدد وراثياً بطفرة فى الصبغى (الكروموزوم). وهذه الحالة تحدث مرة واحدة فى كل ١٢ من الذكور بينما هى فى الإناث فى كل ١٧٠، هذا الشرح المبسط لعمل العين نود من خلاله أن ندلف إلى طبيعة عمل الكيماوى المشتغل بالأغذية التى تتطلب الدقة فى التمييز بين الألوان والتدرجات الناتجة من تداخل هذه الألوان. ولكن ولله الحمد فإن حدوث هذه الظاهرة ـ عمى الألوان ـ ذات حدوث محدود نسبيا.

تركيب الالكترونات فى الصبغات:

من المسلم به أن أى جزئ بيولوجى ـ سواء أكان ملوناً أو غير ملون ـ إنما يعرف عن طريق تركيبه الالكترونى، وكذلك عن طريق حجم الجزئ ودرجة ذوبانه وتكوينه الكيميائى ولحسن الحظ فإن معظم الصبغات الطبيعية تشترك فى عدة معالم (خواص) التى من خلالها يمكن تمييزها بسهولة عن غيرها من المركبات العديدة غير الملونة الموجودة فى الخلية الحية. وجميع المواد الحيوية تتكون من عدد محدد من العناصر فى الجدول الدورى للعناصر ـ وفى حدود هذا الخيار الضيق. للعناصر فإن المركبات العضوية المصبوغة عادة ما تتميز بثلاث معالم.

١ ـ جميع الجزيئات الحيوية ـ غالباً ماتتكون من ما لايزيد على ١٧ عنصر من عناصر الجدول الدورى للعناصر. وأهم هذه العناصر أربعة كربون ـ نتروجين ـ أكسجين ـ هيدروجين ـ وتكاد تكون سائدة عن بقية العناصر.

٢ ـ معظم مركبات الصبغات الطبيعية تحتوى على نتروجين أو أكسجين ـ أو كلاهما فيما عدا ذات اللون الأصفر.

٣ ـ معظمها ذات جزيئات بأحجام صغيرة نسبياً ـ ويتراوح الوزن الجزيئى للمركبات الأكثر شيوعا من (٢٠٠) للانثراكينونات (٣٠٠) للانثوسيانينات (٤٠٠) للبيتالينات (٥٠٠) للكاروتينويدات (٨٠٠) يخضورات بالإضافة إلى ذلك وجد مركبات ذات وزن جزيئى أكبر مثل الصبغات الموجودة فى المركبات عديدة التردد polymers (البلمرات) والميلانينات.

والتغيرات التى تحدث فى ترتيب الالكترونات عند تهيجها وانتقالها من مدار إلى آخر هى التى يعزى إليها الألوان المختلفة فى الصبغات الطبيعية.

تصنيف الصبغات البيولوجية (الطبيعية) حسب التقارب مع بنائها الكيماوى:

جميع الصبغات البيولوجية يمكن حصرها ـ على وجه التقريب فى ما لا يزيد عن عدد ٦ (ستة) مجموعات رئيسية من حيث البناء الكيماوى:

١ ـ ترابيرولات tetrapyrols

٢ ـ تراتربينويدات tetraterpenoids

٣ ـ كينونات quinones

٤ ـ حلقات غير متشابهة أكسجينية O - heterocyclic

٥ ـ حلقات غير متشابهة نيتروجينية N - heterocyclic

٦ ـ بروتينات معدنية metalloproteins

وإذا افترضنا أنه قد مر على الإثراء فى التنوع البيولوجى من جراء عملية التطور خلال ٣٠٠٠ مليون سنة فإنه مما لا يدعو إلى الشك وجود مجموعة من الصبغات المتنوعة التى لا يمكن حصرها فى مثل هذا التصنيف المبسط (جدول رقم ١).

جدول (١) : مجموعات الصبغات الطبيعية فى الأنظمة البيولوجية

المجموعـة	الاسم العرفى أو البديل	أمثلة أساسية	اللون السائد
ترابيرولات	بورفيرين أو مشتقاته	اليخضور. الهيمات. البيلينات (صبغات المراره).	أخضر أحمر أزرق ـ أخضر أصفر ـ أحمر
تراتربينويدات	كاروتينويدات	كاروتينات زانثوفيلات	أصفر ـ أحمر أصفر
مركبات حلقيه غير متجانسة اكسجينيه	فلافونويدات	انثوسيانينات فلافونولات فلافونات انثوكلورات	أزرق ـ أحمر أبيض ـ أصفر أبيض ـ كريم أصفر
كينونات	مركبات فينوليه	نفتاكينون انثراكينون	أحمر ـ أزرق ـ أخضر أحمر ـ بنفسجى

تابع جدول (١)

المجموعـة	الاسم العرفى أو البديل	أمثلة أساسية	اللون السـائد
		اللوميلانين تانينات (مواد قابضه) .	أصفر ـ بنى بنى إلى أحمر
مركبات حلقية نيتروجينيه غير متجانسه	مشتقات انديجويد واندول ببريميدنات مستبدله	بيتا لينات يوميلانينات فيكوميلانينات أنديجو بتبرين بيورين فلافين فينازين فينوكسازين	أصفر ـ أحمر أسود ـ بنى بنى أزرق ـ وردى أبيض ـ أصفر أبيض غير شفاف أصفر أصفر ـ أحمر أصفر ـ بنفسجى
بروتينات معدنية		نحاس ـ بروتين هيميبروتين هيموفانادين ادينوكروم	أزرق ـ أخضر أحمر أخضر بنفسجى ـ أحمر
متنوعات		ليبوفوسيين صبغات فطرية	بنى ـ رمادى مختلفة ولكن الغالبية أصفر

١ ـ تترابيرولات:

هذه المجموعة الصغيرة ـ نسبيا ـ فى عدد الصبغات تحتوى على مدى من الألوان أكثر شيوعا فى الكرة الأرضية ونشترك جميعها فى البناء الكيماوى القائم على مركب التترابيرول سواء فى صيغتها الكيماوية المستقيمة (شكل رقم ١) .

شكل ١ : تترابيرول مستقيم

والمعروف بمصطلح بيلينات bilins ـ أو صبغات المرارة ـ أو فى صيغتها الكيمائية الحلقية شكل رقم (٢).

شكل رقم (٢)

أ

ب

M= Fe, Mg

حـ

شكل ٢ : التركيب الأساسى لصيغات تترابيرول الحلقى
(أ) بورفين حلقى: التركيب الاساسى للهيمات
(ب) بورفيرين ـ ديهيدوبورفين ـ التركيب الأساسى لليخضور
(حـ) التركيب الأساسى ـ للبيلينات

ويمثله مركب بورفيرين porphyrin حيث تكون حوامل الألوان chromato-phores الموجودة فى بروتين الهيم haem مركبا مخلبيا chelate مع عنصر الحديد (ح) أو فى بروتين الكلورفيل (اليخضور) مكونا مركبا مخلبيا مع عنصر المغنسيوم (مغ) ويبلغ العدد الاجمالى لمركبات البيرولات الحلقة الطبيعية (هيم + يخضور) وبادئتها precursors حوالى ٢٨ مركبا بالإضافة إلى حوالى ٦ (ستة) مركبات مستقيمة السلسلة من التترابيرولات. والبروتينات المرتبطة مع جميع الصبغات الطبيعية الحلقية والمستقيمة هى التى يعزى إليها التغيير (الاختلاف) فى خواص الذوبان للتترابيرولات ـ وتحت الظروف الطبيعية هناك احتمال فى كونها تحدد ثبات الألوان فى الخلايا الحية غير المريضة ـ وإذا تم فصل كل هيم أو يخضور فى صورة حرة من بروتيناتها فإنها على الأرجح لاتوجد بتركيزات يمكن الكشف عنها (أو حتى إذا كانت بتركيزات قليلة) توجد البيلينات المستقيمة أيضا متحدة مع بروتين كما فى حالة مركب فيكوبيلين phycobilin الموجود فى طحالب معينة أو متحدة مع سكريات أو مركبات عديدة التردد polymers (غير المتبلورة) مثل تكونها نتيجة لتحلل اليخضور. ويتحدد اللون فى أى تترابيرول معين ـ ولحد كبير ـ ببنائه الكيماوى أو بالاستعاضات substitutes التى تحدث فى جزئ التترابيرول نفسه. ويتحدد اللون بدرجة أقل نسبيا بالمعادن. وتمثل هذه المجموعة مدى واسعا من الصبغات (جدول رقم ٢).

جدول رقم (٢) مدى تواجد الألوان الطبيعية فى التترابيرولات

اللـــــون	التتـرابيــرول	أيـــن يوجـــد
أزرق	فيوكوسيانين	الطحالب الزرقاء الخضراء
أزرق ـ أخضر	يخضور أ	النبات
أخضر	يخضور ب	النبات
أصفر ـ أخضر	فيوفيتين	نباتات فى مرحلة الشيخوخة
أصفر ـ برتقالى	فيكواريثرين	طحالب حمراء
برتقالى	بيليروبين	الحيوانات الراقيه
أحمر	هيم	كل الكائنات الحيه

ونظراً لأهمية هذه الصبغات علميا، وكذلك فى تلوين الأطعمة وعلاقة ذلك بجمال الطبيعة وتحسين المناخ والبيئة وحجب أشعة الشمس ـ فإننا لا نرى بأسا من إلقاء الضوء عن التطور البيولوجى لهذه الصبغات.

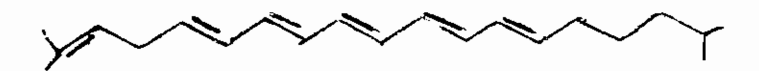
هناك من يتبنى رأيا يقول أنه توجد دلائل فى التطور تشير إلى أن التترابيرولات من بين الصبغات الطبيعية المبكرة العاملة فى عملية التشييد الضوئى مثل اليخضورات المختلفه والفيكوبيلينات ـ وفى نقل الالكترونات (كما فى السيتوكرومات المبنية على الهيم) وفى نقل O_2 مثل الهيموجلوبين والميوجلوبين المبنيان على الهيم، وكذلك فى الوقاية من صور O_2 ذات الفعالية العالية مثل (البيروكسيدات) ـ وحيث أن جميع هذه الوظائف ذات أهميه أساسية فى عملية الأيض الخلوى فإن التترابيرولات توجد فى جميع الأنظمة البيولوجية ـ وربما بدون استثناء. وتوجد البيرولات فى الخلية على صورة ثابتة نسبيا، ويكون نصف عمرها لعدة أسابيع ـ ولكن عند استخلاصها أو موتها أو على الأخص عند ابتلاعها من قبل الحيوان فإنه سرعان ما يعتريها الانحلال والتحرر (التفسخ) degraded.

فعندما يتم ابتلاع اليخضور مع بقية مكونات جهاز التشييد الضوئى فإنه يحتفظ بالقدرة على توليد الالكترونات عند تعرضها للضوء. ففى الحيوانات الشفافة البنية ينتج عن تناولها تكوين جذور radicals أو فى أغلب الأحوال ظهور عسر الهضم. وتوجد أمثلة فى الحيوانات تحافظ على اليخضور المبتلع لمدد طويلة نسبيا (مثل بعض أنواع الهدرا hedra) وشقائق النعمان البحرية anemones والمرجان وبعض الرخويات sea-slugs غير أنه فى أغلب الأحيان فإن اليخضور يتفسخ بصورة انتقائية.

٢ - التتراتريبنويدات:

هذه المجموعة تمثلها الكاروتينويدات ـ وهى من أشهر المركبات فى هذه المجموعة حيث أنها توجد بصورة منتشرة فى الكرة الأرضية سواء فى النبات أو الحيوان. ويوجد منها مايقرب من (٦٠٠) نوع مما يجعلها من أكبر المجموعات فى محيط الصبغات

الطبيعية. ومعظمها ذات لون أصفر برتقالى ـ كما أنه توجد أمثلة واضحة للون الأحمر ـ ولحد ما ـ غير واضحة ـ للون الأصفر المخضر. والبناء الكيماوى لجميع الكاروتينويدات مبنى بصفة عامة على وجود عدد ٤٠ ذرة كربون فى شكل مستقيم linear (شكل رقم ٣).



شكل ٣ : تتراتربينويد

وتوجد فى النباتات فى مشاركة أساسية مع اليخضور فى العضى (تصغيرعضو) organel الذى يقوم بعملية التشييد الضوئى فى البلاستيدات الخضراء أو ما يتخلف من تفككها (فى البلاستيدات الملونة chromoplastids يبتلع الحيوان الكاروتين مع اليخضور في وجبته الغذائية ـ ويستطيع الحيوان الاستفادة من جميع الكاروتين فى الغذاء في أغراض شتى بينما الاستفادة من اليخضور تظهر فقط فى الغالبية منها حيث يطرد خارج الجسم بعد تحلله جزئيا أو كليا ـ وهذا مما يؤكد القيمة الإيجابية للكاروتين بالنسبة للحيوان على عكس التسمم الضوئى المحتمل photo - toxicity لليخضور عند امتصاصه وتوجد الكاروتينات بصورة عامة فى الحيوانات الملونة متحدة مع البروتينات غير أنه فى أنظمة التشييد الضوئى فى النباتات (البكتريا) توجد الكاروتينات عادة ذائبة فى الأغشية الدهنية، ويوضح جدول رقم (٣) أهم الكاروتينويدات ذات الانتشار الواسع فى الطبيعة.

جدول رقم (٣) أكثر الكاروتينويدات الطبيعية انتشاراً فى البيولوجى
(جميعها توجد فى النباتات مالم يذكر غير ذلك)

α ـ كاروتين
β ـ كاروتين (منتشر بصفة خاصة)
لوتين
فيولاكسانتين
نيوكسانتين
β ـ كريتركسانتين
انثيرا كسانثين
فيوكوكسانتين (طحالب بنيه)
ليكوبين (وبعض المشتقات القريبة منها)
استاكسانتين (سمك، القشريات)
كانتاكسانثين (خنافس)

• المركبات الحلقية غير المتشابهة ـ الأكسجينية:

هذه مجموعة غنية فى العدد ولحد ما متنوعة ومألوفة من خلال الفلافونويدات Flavonoids ذات الصلة القريبة فى البناء الكيماوى. ومركباتها توجد بصورة واضحة فى النباتات الراقية ـ وفيما يبدو أنها ظهرت تطوريا مع ظهور البتلات وجاذبات الحشرات للتلقيح والمعروف منها من حيث البناء الكيماوى حوالى ٤١٠٠ فلافونويدات ـ وهذه معظمها موجودة فى الأقسام العديدة منها ـ على أفضل الأحوال ذات الألوان صفراء باهته فى مظهرها ـ والغالبية منها يمكن مشاهدتها تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية ـ ولذا فإن الكثير منها لايدخل تحت مصنف الصبغات فى هذا الكتاب وأنواع الفلافونويدات ذات الألوان الحقيقية (الظاهرة) هى الانثوسيانينات Anthocyanins ـ وهذه يعزى إليها الكثير من ألوان البتلات والثمار الناضجة فى النباتات الراقية، وفى الأوراق الآيلة للسقوط فى فصل الخريف.

وتشترك الفلافونويدات فى البناء الكيماوى بصفة عامة فى تركيب واحد مكون

من عدد ٢ (اثنين) حلقة بنزين يرمز لها بالأحرف A , B مرتبطان مع مركب حلقى مجموعة بيران Pyran محتوى على ذرة (O_2) شكل رقم (٤).

شكل ٤ : التركيب الأساسى للفلافونويد

وأهم مجموعة صبغة ترى فى الضوء المرأى هى الانثوسيانيدينات Anthocyanidins وهذه توجد فى الأنظمة البيولوجية متحدة مع نوع واحد أو أكثر من السكاكر ـ غالبا ـ ما يكون جلوكوز ـ جالاكتوز رامنوز ـ بالإضافة إلى مجموعة أو أكثر من

R^1, R^2, H, oH, ocH_3

شكل ٥ : االتركيب الأساسى للانثوسيانيدين

الهيدروكسيل (-OH) فى حلقات البنزين (شكل رقم ٥)

β- D- glucose

β-D-galactose

α- Δ - rhamnose

وهذه الاستعاضات الأخيرة هى التى تحدد لون الانثوسيانيدين. ومن الإعداد الكبيرة لمركبات الانثوسيانينات فالذى يهمنا منها هو عدد ١٧ انثوسيانيدين (فى تركيب اجلوكونى aglycone structure ويوضح جدول (٤).

جدول رقم (٤) الانثوسيانيديتات ذات الانتشار الأكثر شيوعا

الاســــم	اللـــــون	طول الموجه فى الميثانول الحامضى
سيانيدين	أزرق ـ أحمر	٥٣٥
ديلفينيدين	بنفسجي ـ أزرق	٥٤٦
مالفيدين	بنفسجي	٥٤٢
بيلارجونيدين	قرمزى ـ أحمر	٥٢٠
بيونيدين	أزرق ـ أحمر	٥٣٢
بيوتونيدين	بنفسجي ـ أزرق	٥٤٣

أغلب الانثوسيانيدينات ذات الانتشار الواسع بالإضافة إلى ذلك فإنه قد يحدث تفاعلات فى الحلقة B مع بعض المعادن مثل الحديد أو الألومنيوم وتفاعلات مع المغنسيوم فى الجزئ مما ينتج عنه زرقة فى الصبغة ـ كما أن التفاعلات بين الانثوسيانين وبين الفلافون مما يتسبب فى زيادة عدد الألوان. وعديدات التردد فى الفلافونويدات شائعة. ومن أمثلتها الشهيرة الصبغية ـ البنى المحمر فى مشروب الشاى (شكل رقم ٦) وهو مركب معروف باسم فلافين الشاى theaflavin

شكل ٦ : فلافين الشاى

• **الكينويدات Quinoids** :

توجد هذه المركبات فى صورة أحادية التردد monomere بسيطة مثل ١ ـ ٤ بنزوكينون (شكل رقم ٧).

شكل ٧ : بنزوكينون

أو ثنائية التردد مثل ١ـ٤ نفتاكينون أو ثلاثية التردد مثل انثراكينون (شكل رقم ٨) و (شكل رقم ٩) أو عديد التردد الأكثر تعقيدا: الهيبريسين (شكل رقم ١٠).

شكل ٨ : نفتاكينون

شكل ٩ : أنثراكينون

شكل ١٠ : هيبريسين

والكينونات الأكثر بساطة فى البناء الكيماوى تعمل فى حمل الاكترونات والبروتونات فى عملية الأيض الأولية. وتوجد الكينونات بكميات نادرة فى جميع الأنظمة التى تقوم بعملية التنفس بصفة نشطه ـ والكينونات الملونة توجد بدرجة ملحوظة منتشرة فى نطاق واسع فى النباتات حيث تساهم ـ على الأخص فى صبغ الخشب الصميمى heart wood الذى يعتبر ذو أهمية فائقة فى صناعة الخشب وتجارة الأثاث ـ وكثير من الكينونات ذات مذاق مر وسامة ـ نسبيا ـ ولذا كثيرا ما يطلق عليها لفظ ـ أدوات الدفاع ـ ضد أكلات العشب ـ أى أنها ذات دفاعية كيمائية يصنعها النبات لحماية نفسه من أكلات العشب (توجد بعض المشاكل فى هذه الوظيفة الدفاعية الطبيعية لهذه المجموعة الصبغية) حتى ولو كان من الصعب الدلالة على أن الحيوانات تتجنب النباتات الغنية فى مركبات مثل النفتاكينونات بسبب مذاق الكينون أو لسبب آخر.

ولكن من المؤكد أن جنس نبات Hypericum المحتوى على مركب سام الهيبريسين تهاجمه أعداد قليلة من الاعداء الطبيعية، وأنه نبات ردئ السمعة فى سميته للماشية (يعتبر من النباتات الدخيلة ويسبب بعض المشاكل ـ ليست بسيطة فى استراليا).

ولاتسهم هذه الكينويدات إلا بقدر بسيط فى ألوان الأجزاء المرئية من النباتات ولكنها فى اللون المعتم لأنواع معينة من الفطريات والاشن (كما هو الحال فى اللون الأصفر والبرتقالى والبنى). وكذلك تتسبب فى وجود الألوان الزاهية (الحمراء والأرجوانى والأزرق) فى بعض الكائنات البحرية ـ قنفد البحر (Urchins) وزنبق البحر Sea alba (Crinoids) وحشرات المغافير coccids وكذلك أنواع عديدة من حشرات المن ذات الألوان المرئية، وعموما فإن الكينونات الأكثر بساطة (مثل البنزوكينونات) تكون عديمة اللون إلا إذا كان تركيزها عاليا يتسبب فى ظهور تدريج لونى قرمزى ـ ويكثر وجود النفتاكينونات والانثراكينونات فى النباتات فى معقدات الاستعاضة أو الإضافة.

وتتسبب هذه الاستعاضات فى تكوين اللون الأسود أو الأرجوانى الداكن أو الأحمر البنى الداكن إلى البرتقالى ثم الأصفر ـ كما أنه يمكن فى المعمل تحضير ألوان أخرى بإضافة بسيطة من مجموعة (- OH) فى وسط قلوى، ومن الوجهة التاريخية فإن الكينونات (المعينة) كانت تمثل الدعامة الأساسية المستعملة فى تلوين الأنسجة. وتحتوى جذور نبات جنس Rubia (قوة الصباغين) على صبغة حمراء داكنة خاصة نبات R.tinctorium الذى يحتوى على خليط من الأنثراكينونات بينما شجرة الحناء Lawsonia alba تنتج انثراكينونات صفراء إلى حمراء بنية التى تستعمل خضاب أو فى المجملات.

وبعض أنواع الحشرات تكون صبغة تستعمل فى الأغذية تنتمى إلى مجموعة الانثراكينونات Kermels من حشراء coccid مثل Kermococcus ilicis والكوشينيال (حامض الكارمينيك) من حشرة Dactylopius coccus وتوجد مجموعة أخرى من صبغات الكينويدات تسمى Allomelanin الوميلانينات ـ وهى عادة ذات لون بنى داكن إلى أسود. وتوجد فى الفطريات وبعض النباتات. وهذه المركبات لا توجد لها قرابة مع الميلانينات الحقيقية eumelanins فى الحيوان.

• المركبات الحلقية غير المتشابهة النتروجينية (بخلاف التترابيرولات) :

تشمل هذه المجموعة عددا كبيرا من المركبات الطبيعية لا توجد أى صلة قرابة فى البناء الكيماوى لها:

والذى يهمنا منها كصبغات قسمان:

١ ـ مشتقات انديجويد indigoid .

٢ ـ مشتقات ـ اندول indol .

١ ـ مشتقات الانديجويد:

حتى وقت قريب كانت الصبغة المستعملة فى صباغة النسيج ذات أهمية اقتصادية. وتنتج من نبات النيلة ونباتات أخرى قريبة لها ـ وهى جميعا نباتات تحت استوائية إلى جانب نبات أوروبى Isatis tinctoria (شكل رقم ١١).

O H N N H

شكل ١١ : أنديجو

لايحتوى النبات الحى على هذه الصبغة (انديجو) ولكنه يحتوى على مركب جلوكوزيدى عديم اللون (٣ ـ هيدروكسى اندول ـ) ولكن اللون يظهر بالتحلمؤ أو عند الاستخلاص.

ويحتوى هذا القسم أيضا على صبغة كانت تستعمل قديما يطلق عليها ـ ارجوانى تيريان tyrian - purple ويحصل عليها من أنواع معينة من الرخويات فى البحر الأبيض ولا يظهر اللون فى هذا المركب إلا عند الاستخلاص وبفعل أكسدة كيموضوئية. وهذا مثل يوضح نقطة هامة وهى أن الصبغات التى تعتبر طبيعية ماهى فى الحقيقة إلا مركبات عديمة اللون توجد فى الخلية ـ وعندما تجرى عليها عمليات الاستخلاص من الكائن الحى وتعرضها لتعديل كيماوى معقد فعندئذ يظهر لون الصبغة، (فى سنة ١٨٧٨ أمكن للعالم الكيماوى فون باير Von Bay-er تحضير الانديجو المشيد من ناتج تقطير قار الفحم) (أى مصدر حفريات نباتية برية) وكذلك ينتج من زيت البترول الخام (اى من مصادر حفريات نباتية بحرية).

٢ ـ مشتقات الأندول:

توجد مجموعة من الصبغات النباتية الهامة ـ فى تلوين الأغذية ـ وهى البيتالينات betalaines ذات صلة قرابة فى البناء الكيماوى مع هذه المجموعة وعلى النقيض من الانديجو فإن هذه المجموعة (بيتالينات) صبغات حقيقيه موجودة بلونها الأصلى الأحمر القانى فى النبات الحى (راجع تحت فصل البنجر) كما أنها توجد فى أزهار نبات امارانث Amaranth بلونها القرمزى ونكتفى هنا بأن نذكر أن هذه المجموعة ينضوى تحتها عدد ٢ اثنين تحت مجموعة أحداهما البيتاسيانينات (شكل رقم ١٢) والأخرى بيتاكسانتينات (شكل رقم ١٣)وهما تذوبان فى الماء.

شكل ١٢ : بيتاسيانين ـ بيتانيدين

شكل ١٣ : بيتاكسانتين

ومن حيث التطور أو النشوء فإن هذه البيتالينات يكتنفها شئ من الغموض فى النباتات الراقية فهى توجد فقط أما فى:

١ ـ تحت مجموعة من النباتات الراقية الموجودة حاليا وهى (extant plants) Centrospermae أو:

٢ ـ تحت مجموعة واحدة فقط من أشجار بدائية ـ مندثرة extinct plants وهى (Bennetales) فى الحالة الأولى (١) أما إن النباتات ـ (أ) فقدت ـ أو (ب) على الأقل لم يكن بها المورثات (الجينات) المسئولة عن تشييد عشيرة كبيرة لجموعة من الصبغات الطبيعية النباتية (مثل الفلافونويدات والانثوسيانينات). وتوجد فى بعض الفطريات البعيدة القرابة عن بعضها ـ جينات تشيد البيبتالينات فى شكل ألوان واضحة (بنفسجية وصفراء) مثل الموجود فى الفطر السام Ammanita muscari. وهذه البيتالينات ذات صلة قرابة من حيث البناء الكيمياوى ـ والتشييد الحيوى مع مجموعة عريضة من صبغات الحيوان (الميلانينات melanins) أو على الأصح ميلانينات حقيقية eumelanins التى توجد فى الثدييات ـ بما فيها الإنسان. فى صورة صبغة ذات أهمية مألوفة فى اللون الأسود أو البنى للشعر أو الجسم.

وعلى الرغم من أن الوظيفة الطبيعية لهذه الصبغات فى الثدييات هى احتمال الوقاية من الأشعة فوق البنفسجية (٢٨٠ ـ ٣٢٠ ن.م) فباشتراكها مع الغدة الصنوبرية pineal gland، فيما يتعلق بمفهوم الإدراك الحسى للضوء ـ فإن هذه الصبغات إنما وجدت أساسا لكى تقوم بعمل كمؤشر indicator (دليل) للورم القتامينى الخبيث malignant melanomes فى الانسان. وتوجد الميلانينات فى الثدييات متحدة غالباً بمعادن مثل (الحديد ـ النحاس ـ الزنك) ومرتبطة مع بروتينات معزولة وفى تجمعات متميزة تسمى melanosomes (ميلانوزومات) التى توجد فى شكل مساحات لمستقبلات الضوء لجسم الإنسان.

وتوجد ميلانينات أخرى بسيطة وذات قرابة لها وظائف مختلفة فى سمك الحبار Sepia officinalis التى تفرزها فى صورة حبر دفاعى. (الميلانينات الحقيقية لا

لا تذوب فى الماء إطلاقا ولا فى المذيبات العضوية وهى تامة الثبات إلا إذا عوملت بطرق كيميائية فى غاية القسوة ـ وهى أساسا ـ سوداء فى اللون الملحوظ perceived color. توجد طائفة من الصبغات ليست ذات صلة قرابة ـ مع السابقة وهى ميلانينات الطحالب phycomelanins التى يعزى إليها ألوان شعر الثدييات (البنى ـ الأصفر ـ الأحمر ـ الأشقر) وبعضها يوجد فى ملونات ريش الطيور. وعلى النقيض من الميلانينات الحقيقية فإنها يمكن أن تذوب فى القلويات المخففة ـ ولكن فى أحوال أخرى فهى ثابتة ونسبيا خاملة.

• البيريميدينات المستعاضة:

مركبات هذه الطائفة تشمل مجموعات متباينة ليست بينها قرابة فى التشييد الحيوى ـ والذى يجمعها هنا اشتراكها فى بعض الصفات الفيزيائية ـ وأهم أقسامها البيورينات purines (شكل رقم ١٤) و الترينات pterines (شكل رقم ١٥).

شكل ١٤: البناء الأساسى لمركب بيورين

شكل ١٥: البناء الأساسى لمركب بترين

وتشترك فى احتوائها على عدد ٤ (أربعة) ذرات نيتروجين. يوجد فى مملكة الحيوان مركبات مبنية على البيورين أهمها حامض اليوريك uric ـ كذلك يوجد بها مركبات ذات ألوان بيضاء قشدية أو فضية (السمك). ومن المركبات المبنية على

بترين نذكر ألوان الحشرات ـ الأبيض ـ القشدى ـ الأصفر ـ الأحمر ـ الأزرق الموجودة فى أجنحة الفراشات والعتة واللون الأصفر الفاتح فى الزنبور أو الأصفر أو البرتقالى والأحمر فى الأسماك والقشريات والبرمائيات والزواحف وتوجد مجموعة واسعة الانتشار من البيريميدينات المستعاضه وهى الفلافينات Flavinsوهى ريبوفلافين (فيتامين B_2) ومعروف عنه أهميته فى الأنظمة البيولوجية ـ على الأخص أنزيمات التنفس فى صورة مكون لبروتينات الأكسدة الاختزالية redoxومع أنه واسع الانتشار إلا أن مساهمته كصبغة مرأيه زهيدة ويرجع اللون الأصفر فى بعض اللافقاريات البحرية إلى فيتامين B_2.

كما أنه توجد فى الطبيعة بكتريا ذات صبغة فلافين ـ وقد ظهر حديثا عن طريق الهندسة الوراثية ميكروبات تكون فيتامين B_2 ـ وهذا المركب الحر شديد الذوبان فى الماء ولونه أصفر فاتح فى محاليله المركزة.

توجد مجموعة أخرى ـ فينازينات phenazines ذات تركيب مشابه لحد ما ـ لتركيب الفلافين ـ وتوجد فى نوع بكتريا معينة منها Pseudomonas / Strepto-myces وهذه الصبغات ذات ألوان صفراء فاتحة ـ أحيانا توجد استثناءات شديدة الزرقة أو شديدة البنفسجية الزرقاء وهذه مع غيرها من مثيلاتها توجد فى أنسجة الثدييات (بما فيها الإنسان) على الأخص عند حدوث الجروح الملوثة بالبكتريا ـ ويقال أن لها وظيفة حماية كيميائية (مضاد حيوى) للوقاية من البكتريا ـ كما أن لها استعمالات معملية فى عمليات الأكسدة الاختزالية بالإضافة إلى ذلك توجد مجموعة أخرى من هذه الطائفة phenoxazines هى فينوكسازيبات ـ قريبة الشبه فى البناء الكيماوى من المجموعة السابقة ذكرها (فينازينات). وتوجد فى صبغات اللافقاريات المسماه omochromes (أوموكرومات) ـ وتعرف بخليط من الأسماء الأصفر والأصفر الذهبى والأصفر البنى والموف mauve وقد يكون لبعضها فائدة كوقاية أو حاجز للون المنتشر فى العين لبعض اللافقاريات (بالصحراء) ـ وبعضها يوجد فى اللافقاريات الراقية ـ للتمويه ـ كما أن بعض الميكروبات تكونها كمضاد حيوى.

* **البروتينات المعدنية Metalloproteins :**

تؤدى هذه المجموعة من البروتينات وظائف فى غاية الأهمية فى الأنظمة البيولوجية. وقد سبق ذكر أهم أفرادها فى مركب البورفيرين porphyrin والهيم haem واليخضور (جدول رقم ٥).

جدول رقم (٥) أوسع البروتينات المعدنية أنتشاراً

المعدن العامل المشترك	الجزء المخلبى	حامل اللون	حامل لون + بروتين	اللون
حديد	بروتوبرفيرين	هيم (طرز مختلفة)	يحمور ميوجلوبين كلوروكرورين اوكسيهيماادثرين	أحمر أحمر أخضر أحمر طوبى إلى قرمزى
	معقدات مباشرة مع البروتين		فيريتين هيموسيدرين	أحمر أحمر طوبى
مغنسيوم	بروتوبورفيرين	يخضورات (طرز عديدة)	بروتينات يخضورية (طرز عديدة)	أخضر
نحاس	معقدات مباشرة مع البروتين		اكسيهيموسيانين سيرولوبلاسمين اريثروكويرين اوكسيبلاستوسيانين	أزرق أزرق أزرق ـ أخضر أزرق
	يوروبورفيرين	توراسين	ـــــــ	أرجوانى
فاناديوم	معقدات مباشرة مع البروتين		هيموفانادين	أخضر تفاحى
كوبلت	ـــــــ	ـــــــ	فيتامين ب ١٢	بكتريا

عند استخلاص هذه المركبات يتضح احتوائها على عنصر (معدن) واحد أو أكثر. وقد يتكون بعضها أثناء الاستخلاص (اصطناعيا artifact) ومن خلال التقنية الحيوية يمكن الحصول على الكثير من هذه المركبات الملونة بكميات محسوسة اقتصاديا ولها مستقبل. ويوجد بروتين الحديد منتشراً في الطبيعة فى صور متعددة مثل الهيم الأحمر (شكل رقم ٢)، وفى اللافقاريات، يوجد بروتين النحاس بألوانه الزرقاء أو الزرقاء المخضرة، بعض الطيور الاستوائية يوجد بها مركب ذو لون برونزى أرجوانى توراسين turasinوهو بورفيرين محتوى على النحاس، وكذلك يكون عنصر الفاناديوم مركب haemovanidin ولونه أخضر تفاحى - وبعض الديدان لون دمها أخضر ويوجد بها مركب من فصيلة الهيم يسمى = chlorohemoglobin أو هيم -spiro grap his بالإضافة إلى ذلك يوجد بعض مشتقات البورفيرين المحتوى على عنصر الكوبلت كما هو الحال فى حامل اللون فى فيتامين B_{12} الذى يوجد فى بعض أنواع البكتريا بكميات ضئيلة كذلك بعض الأنزيمات المحتوية على الهيم مثل السيتوكرومات والبيروكسيدات. ولون السيتوكرومات وهى فى حالة الاختزال قرمزى لامع scarlet.

*** المركبات عديمة اللون:**

معظم الجزيئات البيولوجية لا لون لها. بمعنى أنها لا تمتص اللون فى الجزء المرئى من الطيف. فالكربوهيدرات ابتداء من السكر البسيط إلى عديدات السكر مثل الجليكوجين (نشا الكبد) والنشا والسليولوزليس لها ألوان أى أنها تبدو بيضاء اللون والأحماض الأمينية لا لون لها وكذلك الكثير من البروتينات (التى تميل لأن يكون لها قوة امتصاص قوية (بين ٢٥٠ - ٣٠٠ ن.م) والدهنيات بما تشمله من الزيوت والشموع ذات ألوان صفراء باهتة لحد ما - ولكنها عموما بدون لون كما هى الحال مع الأحماض النووية، وجميع هذه المواد العضوية واسعة الانتشار، وذات وظائف مباشرة أو غير مباشرة فى عمليات الأيض الأولية للكائن الحى - وهذه الوظائف تشمل امتصاص الضوء - ولكن المركبات الملونة - وهى أقل انتشارا من سابقتها ولها فى بعض الأحيان وظائف متخصصة، وبالتالى فإن توزيعها غالبا ما يكون

فى نطاق ضيق. فمثلا التصبغ فى الحيوانات الراقية كثيراً ما يكون للتمويه كما فى البرمائيات أو لجذب انتباه الإناث فى الحشرات والطيور. والصبغات الموجودة فى النباتات وفى الجسم الثمرى للفطريات قد تستعمل لجذب الحيوانات للقيام بمهمة انتشار البذور. وفى بعض الاشن والطحالب للوقاية من الجفاف الحاد.

كل هذه الوظائف ذات أهمية للكائن الحى إنما تنعكس على الحياة ذات التخصص العالى التى يحياها الكائن الحى. وعلى النقيض من ذلك فإن المواد الطبيعية مثل اليخضور واليحمور والبيلينات وبعض الكاروتينات ذات انتشار واسع وينعكس ذلك مباشرة على تورطها فى وظائف جوهرية لنقل الأكسجين ونقل الالكترونات والتشييد الضوئى وكذلك وظيفتها كعوامل مانعة للأكسدة.

* تصنيف الصبغات فى الطبيعة حسب الكائنات الحية (نبات - حيوان - بكتريا):

١ - النباتات والطحالب:

إن أوفر الناس حظاً فى الاستمتاع بلون الكساء الأخضر للكرة الأرضية هم رواد الفضاء. وعلى الرغم من ضخامة هذه التغطية الخضراء حتى الآن - فإنه من الغريب أن عدد الصبغات النباتية التى تسهم فى هذا الغطاء الأخضر صغير وهى فى العادة طرزان من اليخضور وما لايزيد عن ٤ - ٥ كاروتينات، ٣ فلافونويدات وهذه تظهر وتختفى حسب فصول السنة وتنتج المحيطات أربعة (٤) يخضورات معروفة، (٦ - ٧) كاروتينات واسعة الانتشار واثنين من الفيكوبيلينات.

ومساهمة بعض الصبغات الأخرى مثل البيتالينات والميلانينات والانثراكينونات والنفتاكينونات والكاروتينات الأقل أهمية والزانثوفيلات والعديد من آلاف الفلافونويدات تعتبر بالمقارنة مع سابقتها فى المستوى الكلى ضئيلة. وهذا قد يوضح السبب فى أن القليل من الصبغات النباتية تنتج أو يمكن على الأقل إنتاجها تجاريا فى كثير من الأقطار مثل اليخضور والبيتاكاروتين وانثوسيانين العنب. ويقتصر إنتاجية بعض الصبغات النباتية على عدد محدد من الدول مثل الاناتو (من ثمار أنواع من

شجرة الاناتو ـ) والزعفران من مياسم نبات الزعفران والكركم من ريزومات نبات الكركم التى تختص فى إنتاجها على دولة واحدة أو اثنين (جدول رقم ٦) يوضح الصبغات النباتية الأكثر انتشارا فى النباتات والطحالب، وهذا لايعنى عدم وجود غيرها مثل الصبغات ذات الانتشار أو التوزيع المحدود أو التى تتحكم فى ظهورها بعض العوامل (عند سقوط الأوراق) أو ربما يكون إنتاجها بكميات قليلة نسبيا مثل يخضور البكتريا.

جدول رقم (٦) الصبغات النباتية الأكثر تواجداً فى النباتات والطحالب

الصبغات	الأمثلة المعروفة الشائعة	التواجد الطبيعى والوفره
يخضور	أ	جميع الكائنات التى تشيد ضوئيا
	ب	جميع النباتات الأرضية وبعض الطحالب
	جـ ، د	طحالب بنيه وغيرها
فيكوبيلين	فيكوسيانين	،، خضراء وزرقاء وغيرها
	فيكواريثرين	،، حمراء وغيرها
كاروتينويدات	لوتين	زانثوفيل الأكثر شيوعا ومعظم الكائنات التى تشيد ضوئيا
	β ـ كاروتين	الكاروتين الأكثر شيوعا ـ ومعظم الكائنات التى تشيد ضوئيا.
	فيتولاكساتثين	شائعه فى النباتات الراقية
	نيوكساتثين	،، ،، ،، ،،
	فوكوكسانثين	الطحالب البنيه وغيرها
انثوسيانيدات	سيانيـديــن	أكثر الانثوسيانيدينات انتشارا فى النباتات الراقيه
	بيلارجونيدين دلفينيديــن	شائعة فى النباتات الراقية.
بيتالينات	بيتاسيانـــين	واسعة الانتشار ولكن مقصوره على رتبة واحده من النبات.

٢ ـ الحيوانات الراقية (فقاريات):

جميع الفقاريات ماعدا القليل النادر تحتوى على يحمور وميوجلوبين التى يعزى

إليها أيضا التصبغ فى الحيوانات. وأوضح الأمثلة لذلك الطيور والبرمائيات والأسماك ذات العظام وبعض الزواحف. وتعتبر الثدييات ذات ألوان ينقصها البريق واللمعان (لون معتم أربد). ومع أنها تعتبر من أهم موارد الغذاء للإنسان إلا أن مساهمتها فى ما يحصل عليه المرء منها من الألوان ضعيفة ـ بينما تمد الأسماك الإنسان بدرجة أكبر من الصبغات فى الوجبات الغذائية.

٣ ـ الحيوانات المتدنية (لافقاريات):

تتفوق هذه المجموعة على سابقتها فى توزيع الصبغات من حيث التنوع وتشمل الحشرات ـ الرخويات ـ الاسفنجيات ـ جراد البحر ـ العناكب ـ العقارب ـ الديدان العلق leech والعوالق.

ويحصل الإنسان فى غذائه من القشريات والرخويات على أكبر تشكيلة (تنوع) من الصبغات خاصة الكاروتينات (العديدة الغير شائعة) والبيلينات وكذلك الأوموكرومات omochromes، وفى أحيان كثيرة بالإضافة تلك الصبغات التى يتناولها المرء والتى لم يتم حتى الآن تعريفها، ومن حيث التشريع فإن المرء لايزال قليل المعرفة بصبغات طبيعية يتناولها شرائح عريضة من السكان من مصادر واسعة من لحوم الثدييات والأسماك والخضراوات والفواكه.

ولاتزال بعض الصبغات التى نتناولها فى وجباتنا مثل الجمبرى وجراد البحر والكبوريا وغيرها لم تحدد بعد وبناء عليها فإننا ـ الكثير منا ـ لا يعرف ماذا يبتلع من الألوان، وربما يأتى المستقبل بما لانتوقع فى اعتمادنا على الحشرات (الجراد) والقواقع والرخويات كمصادر صبغات طبيعية آمنة.

٤ ـ الفطريات:

هذه الكائنات ذات ألوان زاهية ـ على الأخص فى الجسم الثمرى ـ وحتى عندما يكون اللون أربد (معتم) فإن تعرض عصارة الفطريات للهواء (مثل مايحدث للجروح) ينتج عنها مركبات مصبوغة بسبب الأكسدة. ويبلغ عدد الصبغات التى أمكن وصفها من جميع طوائف الفطريات (بما فيها الفطريات الغـرويه slime

molds مايربو على الألف (١٠٠٠). ومن المعروف أن هذه الكائنات لاتحتوى على اليخضور الواسع الانتشار بطرزه المختلفة فى النباتات والطحالب.

كذلك بعض الفطريات (السامة) لاتحتوى على الكاروتين وإذا استبعدنا الفلافونويدات فإن الفطريات تتفوق على النباتات فى تنوع الصبغات. وبعضها يحتوى على ريبوفلافين (فيتامين B_2) حيث يعمل على نقل الالكترونات، ومع ذلك لايمكن اعتبارها من الناحية العملية كمصدر للصبغة الصفراء نسبة لضآلة تركيزها.

وعلى العموم فإن بعض الصبغات الشائعة المألوفة فى الفطريات والنباتات والحيوانات هى البيتالينات والميلانينات وعدد صغير نسبيا من بعض الكاروتينات المعينة. الكثير من الفطريات ذات الخلية الواحدة يمكن أن تكون مصادر ــ على نطاق واسع ــ للاستهلاك فى مجال الصبغات الطبيعية.

ومن نظرية تطورية فيما يختص بأيض مركبات التربينويدات تشترك الفطريات مع النباتات فى امتلاكها كفاءة عالية، ومع ذلك فإن القليل من هذه المركبات مايوجد متراكما. وهذا يعكس الدور المحدود للصبغات فى بيولوجيا الفطريات. السسكوتربينويدات واسعة الانتشار فى النباتات الراقية فى شكل زيوت عطرية ــ ولكنها بكميات ضئيلة لاينتج عنها رؤيا صبغية ــ فى بعض الحالات النادرة فإن هذه المركبات قد تتراكم فى اليتوع (السائل اللبنى) فى الجسم الثمرى للفطريات وتتسبب فى ظهور ألوان حمراء ــ برتقالية ــ خضراء زرقاء.

وتوجد الكاروتينات التتراتربينويديه فى كل النباتات الراقية وتنتشر بشكل أوسع فى الحيوانات والبكتريا. إلا أن تواجدها فى الفطريات قليل وقد يقتصر فقط على بيتاكاروتين وكميات بسيطة من كل من γ , α كاروتين بالإضافة إلى ليكوبين.

وتوجد مركبات الكيتيدات Ketides ــ وهى مشتقة من المالونات malonates فى مجموعة فطريات اسكومايسيتز Ascomycetes ــ والتى يمثلها مركب ثنائى التردد oosporine الواسع الانتشار بها (شكل رقم ١٦).

شكل ١٦ : Oosporeine

وتتسبب مركبات هكساكيتيدات فى ألوان البنسلين. وحيث أن كثيرا من مشتقات النفتالين ونفتاكينونات تمتص بشدة جزء الطيف الفوق البنفسجى ـ وعلى الأخص تحت ٣٠٠ ن.م فإنه من المحتمل أن تلعب هذه المركبات دوراً هاماً فى كل من النباتات الراقية والفطريات فى صورة حجاب (وقاية) من هذه الأشعة. إن المرء ليتعجب من القول بأن الانثراكينونات والنفتاكينونات الموجودة فى الأشجار لها خواص مضادة للفطريات فى حين أن بعض الفطريات الموجودة فى الغابات تحتوى على مثل هذه الانثراكينونات. فاللون الأخضر التركوازى الجميل الذى يشاهد على الخشب الميت (المتحلل) يرجع سببه إلى مركب xylindeine زايلندين (انثراكينون ثنائى التردد) بسبب إصابته بفطر معين. ومن المركبات ثنائية التردد ما له فائدة فى مكافحة أكلات العشب herbivores ـ فمركب هيبرسين hyperecine الانثراكينونى ذو اللون الأحمر القرمزى pink - red الموجود فى فطر Dermocybe هو مركب موجود فى نبات Hypericum (من المحتمل أن هذه المركب السام هو الموجود فى هذا النبات المعروف كيميائيا). بعض الفطريات الأكثر رقيا تنتج بيتالينات حمراء داكنة تشبه الصبغة الحمراء فى البنجر ولو أنها بكميات ضئيلة (إلا فى حالات نادرة) وعيش الغراب Agaricus الذى ينتج تجاريا وغيره.. إذا ما جرح فإن لونه يتحول من قرمزى إلى رمادى أسود مما يشير إلى أكسدة بادئ precursor البيتالين إلى ميلانين.

*** الأشن : Lichens**

لاتوجد مجموعة قائمة بذاتها من الكائنات ومعروفة من قديم الزمان بصورة واسعه باستعمال صبغاتها مثل الاشن. وتتكون هذه المجموعة من فطريات وطحالب

وبكتريا زرقاء. وتحتوى على مجموعة من الصبغات لاتوجد فى نظام بيولوجى آخر. وهى تتميز بألوانها الفاتحة الزاهية ـ بعض هذه الصبغات قد تعمل كمرشح لأشعة الشمس لتحمى عمليات التشييد الضوئى فى الجزء الطحلبى المتكون منه الأشن. والبعض منها قد تستعمله الأشن كمضاد حيوى وحتى الآن فإن الغالبية العظمى من هذه الصبغات غير محدودة الوظيفة. وتحتوى جميع الأشن على كاروتينات وفلافونويدات وزانثوفيلات وينتجها الجزء الفطرى من الأشن. بعضها يحتوى يخضور (الجزء الطحلبى).

وأهم صبغات الأشن تلك التى استخدمت ـ منذ القدم فى صناعة النسيج. ونسبة لمحدودية انتشارها وبطء درجة نموها فإن جميعها ـ سواء ـ تجاريا أو للمحافظة عليها تكاد تكون عديمة الجدوى. وقد استعملت بعض صبغاتها كدلائل كشافات فى المعامل (صبغة عباد الشمس لتقدير درجة الأس الايدروجينى pH التى تعتبر صبغة بيولوجية). وهذه الدلائل ـ تتبع ـ كيميائيا مجموعة الدبسيدات de-psidesوقد استعملت صبغة عباد الشمس لتلوين المشروبات. وبعض مشتقات حامض البلفينيك pulvinic قد يكون لها دور فى كبح جماح أكلات العشب antiherbivore وقد استعمل هذا الحامض فى أحد الأشن فى عمل عجينة concocction لتسمم الذئاب فى لابلاند. ولكى تجعل الوجبه أكثر إغراء للذئاب يضاف مسحوق الزجاج. ومن أفراد الدبسيدات حامض اللاكونيك laconic والارثرين erythrin الذى ينتج مادة الأورسين orcin ذات اللون البنى وهى عبارة عن مخلوط من مواد ذات ألوان بنية ـ حمراء إلى زرقاء. بعض هذه الصبغات تستعمل للوقاية من اليرقات larvicidal. ويعتبر حامض الأوزنيك usnic أوسعها انتشاراً. ويعزى إليه وظيفة كمرشح لأشعة الشمس وكمضاد حيوى ويحمى من الجفاف.

*** الدبسيدات:**

تحتوى كثير من الأشن على هذه المركبات وأهمها الأورسين orcin الذى يعتبر خليط من هذه المواد التى لاتذوب فى الماء ولكنها تذوب فى الأحماض والقلويات

المخففة. وقد وجد فى أحد الارسين مايزيد على ثمانية مكونات أمكن تعريفها والبعض لايزال قيد البحث. كما أن صبغة الارشيل archil الارجوانيه الحمراء ـ الموف mauve تنتجها بعض الأشن وتستغل فى اسكتدلندة وبجانب الدبسيدات تحتوى الأشن ـ بدرجة أوسع ـ على صبغات فينوليه وقد أمكن تحديد حوالى (٤٠) انثراكينون تتراوح ألوانها من الأصفر إلى الأحمر.

* **البكتريا:**

بعض البكتريا تحتوى على يخضور يختلف عن الموجود فى النباتات فى كونها تحتوى على عدد من ذرات الكربون اختزلت فيها رابطة مزدوجة واحدة. كذلك لها مايميزها فى محتواها من الكاروتينات. وهى تحتوى على نوع فريد من الصبغات. الفينازينات phenazines ـ وكذلك على مركب أرجوانى غزير اللون (iodinin) يودينين (شكل رقم ١٧).

شكل ١٧ : يودينين

وبعض هذه المركبات تستعمل كمضاد حيوى (مثل المضاد الحيوى الأحمر الداكن prodigiosin (وهو ذو بناء كيماوى غير مألوف مكون من بيرول ثلاثى التردد ـ وهناك بعض من هذه المركبات التى لايعرف لها وظائف فى الكائن الحى حتى الآن.

* **الأنظمة البيولوجية كمصادر تجارية للصبغات:**

إن التطور الذى تم لتحسين عمليات التخمر وغيرها من العمليات الحيوية يؤدى

إلى إمكانية استغلال البكتريا والفطريات ووحيدات الخلية والبروتوزوا (الأوليات) والعوالق التى تقوم بعملية التشييد الضوئى فى الحصول على صبغات على نطاق تجارى. وقد أمكن إجراء تغيير وراثى فى الجينات (المورثات) ولو من الناحية النظرية. ومحدودية وصولنا إلى الغاية القصوى لا تنبع من التقنيه نفسها ـ على الرغم من وجود بعض المشاكل ولكن نابع من جهلنا بما تزخر به الحياة من إمكانيات بيولوجية. أن دراسة كيمياء حيوية وتصنيف حيوى للنباتات الراقية قد وصلت إلى درجة طيبة من النتائج والمعلومات.

ولكن على النقيض من ذلك فيما يختص بالطحالب خاصة ـ وحيدة الخلية فمثلا خلال العامين الماضيين فإن من ضمن اليخضورات القليلة التى تم اكتشافها فإن جملتها كانت من الطحالب، وقد أمكن استغلال بعضها عن طريق التقنيه الحيوية مثل طحلب Dunaliella ـ بينما نجد أن صبغات البكتريا حدث فى استغلالها بعض التقدم.

وهناك عدة صبغات بما فيها المضادات الحيوية الملونه ـ والتى يجرى إنتاجها للصناعة والقليل هو مايعرف عن صبغات الحيوان ـ بسبب تنوعها خاصة فيما يختص بالفقاريات. وعلى الرغم من الوفرة فى أعداد الحيوانات فإن ما أمكن تعريفه من صبغاتها حتى الآن لايتعدى حفنه منها استغل على نطاق تجارى. إن الأكوام من أصداف القواقع من الحفريات الجيولوجية التى عثر عليها فى البحر الأبيض المتوسط من الصبغات تشير إلى البعد الذى وصل إليه القدماء فى استغلال هذه المنتجات الجانبيةللحيوانات.

وربما يكون نصيب الأسد من هذه الحفريات للفطريات. والكثير من الفطريات ـ خاصة ـ الغروية ذات ألوان عاليه الصبغة. ولعل ماتزخر به طائفة الأشن خير مثال لذلك لاستغلالها منذ القدم فى صبغ الأنسجة وكدلائل معملية.

ويمكن تلخيص المواد الملونة التى تضاف للمنتجات الغذائية كالآتى:

١ ـ الأسماك	يضاف لها	هيم + كاروتينات
٢ ـ اللحوم.	» »	هيم + بيلينات
٣ ـ البيض.	» »	كاروتينات
٤ ـ منتجات الألبان.	» »	كاروتينات
٥ ـ خضروات الأجزاء. الأرضية والجذور		كاروتينات + فلافونويدات
٦ ـ الخضروات الخضراء.	» »	بخضور + كاروتين + فلافونويدات
٧ ـ الفواكه.	» »	كارمين
٨ ـ منتجات الحبوب (النجيليات)	» »	كاروتين (الدقيق والكرملات)
٩ ـ الأشربة.	» »	كرملات + زانثوفيل + ميلانين
١٠ ـ المثلجات.	» »	الاناتو

أنواع الألوان التي تضاف إلي الأطعمة

منذ أكثر من (١٠٠) عام تقريبا تم تشييد أول صبغة تشييدية ومايلى ذلك من الصبغات التشييدية التى استعملت فى صبغات النسيج. ثم تلى ذلك استعمالها فى الأطعمة.

ومن ذلك الحين أخذت هذه المشيدات تتغلب على المصادر الطبيعية للألوان فى الصناعات الغذائية لرخص أسعارها وكذلك لسبب الاطمئنان لتواجدها فى أى وقت وليست عرضه لتقلبات الأسعار والمواسم.

غير أنه فى السنوات الأخيرة بدأت بعض أو معظم الدول تضع التشريعات التى تحدد أو تقنن استعمال المشيدات وحذف الكثير منها من قوائم المسموح به للاستعمال الآدمى والحيوانى. توجد ثلاث أنواع من الألوان العضوية المعترف بها ـ غذائيا ـ وهى:

(أ) الألوان التشييدية:

وهى ملونات لاتوجد فى الطبيعة ولكنها تنتج بطرق كيميائية مثل tartrazin ثرترازين و sunset سن ست.

(ب) الألوان المتماثلة طبيعيا: natural identical

وهى ملونات تنتج بطرق كيميائية تشييدية بحيث تكون مطابقة ـ مماثلة ـ كيميائيا للمنتج الطبيعى مثل بيتاكاروتين ـ ريبوفلافين، كانتاكسانتين.

(جـ) الألوان الطبيعية:

ملونات عضوية تنتج من أجزاء نباتية (أو حيوانية) صالحة أصلا للأكل ـ وتحضر

بطرق معترف بها مثل الكركم ـ البكسين ـ الانثوسيانين. ويلاحظ أن البعض لايحبذ أن يحتوى هذا التقسيم مواد مثل الكرملات التى تحضر أساسا ـ من منتج طبيعى ـ السكر ـ باستعمال الأمونيا أو أملاح الأمونيا، وكذلك كلوروفيلينات النحاس حيث أنها تنتج بطرق كيميائية لتحويلها من المادة الأصلية قد لاتمت إلى صناعة الأغذية بقدر مامن الصلة والجداول رقم ٧ ، ٨ توضح المسموح به فى كل من أوروبا وأمريكا من ألوان طبيعية.

جدول (٧) : الألوان الطبيعية (والألوان من مصادر طبيعية) فى المجموعة الأوروبية

E١٠٠	كركومين
E١٠١	ريبوفلافين
E١٢٠	كوشينيال وكارمينيك حامض
E١٤٠	يخضور
E١٤١	معقدات اليخضور والكلوروفيللين
E١٥٠	كاراميل
E١٥٣	كربون نباتى
E١٦٠	(أ) α، β، γ كاروتين
	ب) مستخلصات الاناتو، بكسين، نوريكسين
	جـ) مستخلصات الفلفل، كابسانتين، كابساروبين
	د) ليكوبين
	هـ) ـ ابو ـ كاروتينال (C٣٠)
E١٦١	(أ) فلافوكسانتين
	(ب) لوتين
	(جـ) كربتوكسانتين
	(د) روبيكسانتين
	(هـ) فيولاكسانتين
	(و) رودوكسانتين
	(ى) كانثاكسانتين
E١٦٢	البنجر الأحمر، بيتانين
E١٦٣	انتيو سيانينات

جدول (٨) : الألوان الطبيعية (والألوان من مصادر طبيعية) المستعملة في الأغذية والمشروبات في أمريكا

مستخلص الاناتو
β ـ ابو ـ ٨ ـ كاروتينال
β ـ كاروتين
مسحوق البنجر
كانتا كسانسين
كاراميل
زيت الجزر
كوشينيال / كارمين
دقيق بذرة القطن، المحمص
عصير الفواكه
مستخلصات لون العنب
مستخلصات جلد العنب
فلفل والراتنج الزيتى للفلفل
ريبوفلاڤين
الزعفران
الكركم، الراتنج الزيتى للكركم.

العوامل الفيزيائية التى تؤثر فى اختيار الألوان للأطعمة :

يخضع اختيار اللون الذى يضاف للطعام إلى عدة اعتبارات:

(أ) ماهية اللون المطلوب أضافته ـ فقد يتطلب الأمر ـ أحيانا خلط نوعين أو أكثر من الألوان للوصول إلى درجة اللون المطلوبة لعملية ما.

(ب) معرفة التشريعات السائدة فى الدولة التى تنتج فيها أو تسمح بتداولها أو تسوق هذه الألوان.

(جـ) الشكل الذى توجد عليه المادة الملونة ـ مع ملاحظة هامة ـ وهى أن الألوان

الطبيعية فى الشكل السائل أعلى تكلفة من تلك التى تستعمل فى شكل المسحوق من حيث القيمة الاقتصادية more cost effective .

(د) تركيبة الطعام المراد تلونيه. وهل هى فى نظام سائل أو زيوت أو دهون ـ وجود البروتينات والمواد القابضة قد تحد من استعمال بعض هذه الألوان مثل الانثوسيانين. وهل المطلوب هو منتج رائق (شفاف) أم معتم (غائم) .

(هـ) ملاحظة درجة الأسس الايدورجينى.

(و) طريقة التعليب والتغليف والتصنيع (عموما) وهذا يتوقف على كمية O_2 والضوء الواصل إلى المنتج مما قد يؤثر على ثباته مثل (الكركم ـ الكاروتين) .

(ز) درجة الحرارة التى يتم عليها تصنيع المنتج.

(ح) ملاحظة مطالب التخزين التى تخزن فيه المنتجات النهائية.

العوامل التى تؤثر فى استعمال الألوان الطبيعية :

*** الأسس الايدروجينى : PH**

من أهم العوامل التى تؤثر فى المستهلك الذى يستعمل الألوان الطبيعية ـ والتى قد تنتج عنها تعقيدات للمستهلك والشكوى من استعمال بعض الألوان الطبيعية قد يكون ناتجا من سوء استعمالها. ويمكن توضيح ذلك عند تلوين البيض (فى المناسبات الدينية والقومية ... الخ) بمادة الكوشينيال الحمراء ـ إذ يتعين حينئذ تحديد كمية الخل بالدقة ـ التى تعمل على خفض درجة PH فى المحلول إلى (٥) ـ فإذا كانت هذه الدرجة أقل من (٥) فإن اللون يترسب وإذا زادت عن (٥) فإن امتصاص اللون على قشرة البيضة يكون بطيئا.

ومما يزيد الأمر تعقيدا فإن التعليمات والارشادات التى توضع على بطاقة المنتج (للاعلان عنه) والتى تختص بهذا اللون الأحمر قد لاتكون صالحة مع ألوان أخرى مثل الأصفر والأخضر والأزرق التى توجد فى نفس العبوة (العلبة) .

وخلال خطوات التصنيع فإن تأثير هذا العامل على اللون ذو أهمية إذ قد تتذبذب هذه الدرجة أثناء التحضير وقبل الاستهلاك.

وحيث أنه ليس فى الامكان مراقبة التغييرات التى تحدث لدرجة PH التى تظهر عرضا (بدون قصد) من قبل المستهلك فإنه يحسن استعمال لون له الكفاءة على الاستجابة لأى تغيير يحدث فى PH دون أن يؤدى ذلك إلى تغيير فى اللون بدرجة كبيرة. وتختلف حساسية الألوان الطبيعية لهذا العامل حسب نوعيه كل صبغة.

فمثلا مستخلص جلد العنب يفقد لونه الأحمر إذا كانت PH أعلا من (٣). وهذه خاصية مميزة للانثوسيانين. وهذا لاينفى وجود بعض الانثوسيانينات تشذ عن هذه القاعدة مثل الصْبغة الموجودة فى الذرة الارجوانى purple corn والتى تظهر بلون ارجوانى حتى درجة (٦) ومن الواضح أن انثوسيانين العنب والكركديه ونوع التوت cran - berry يمكن استعمالها فقط فى وسط حامض مثل المشروبات. والألوان الناتجة من البنجر يحدث لها تغيير بسيط فى تدرج اللون عند PH أعلا من (٣ ـ ٥) ـ وأقصى غزارة للون بها عند درجة (٥) ـ وهذا مايحدث عند استعمال لون البنجر فى أنواع معينة من المنتجات الغذائية ـ ولون الكاروتين لايكون حساسا فى درجات PH معظم الأغذية (٢,٥ ـ ٧,٥) ـ كما أن غزارة اللون أيضا تكون ثابتة.

ويلاحظ أن البيتاكاروتين ـ وابوكاروتينال والفلفل الأحمر تحتفظ بلونها الأصلى عند درجة (٢,٥ ـ ٧,٥) أما فى الزعفران فإن مدى اللون لمادة الكروسين crocin من الناحية العملية لاتتأثر بدرجة PH غير أن صبغة الاناتو المائية تظهر بلون أصفر ناصع غزير فى درجة أعلا من (٦). ويحتفظ الكركم بلونه الأصفر المخضر الثابت بين (٣ ـ ٧) ولكنه يتحول باضطراد إلى لون برتقالى ـ محروق فى درجة أعلا من (٧) ولايتأثر اللون الذائب فى الماء لمادة الكارمين عند درجة (٣,٥) أو أعلا من ذلك ولكنه يترسب إذا كانت أقل من (٣,٥). لذا فإن أفضل درجة لهذه المادة هى (٥ ـ ٨) يمكن الحصول على مستخلص حامضى ثابت من الكوشينيال ـ أو فيما يتعلق بصبغة اللاك lac - dye الناتجة من حشرة اللاك

Laccifera lacca فإنها تعتبر مؤشراً فعالاً وممتازاً لدرجة PH ويتوقف استعمالها على حسب هذه الدرجة فى المنتج الغذائى.

ويمكن استعمال هذه الصبغة بلون برتقالى أحمر عند درجة (٣,٥ ـ ٥) أو بلون أرجوانى أحمر داكن ـ فى درجة أعلا من (٨). ومع أن PH عامل مهم يؤثر على الصبغات الطبيعية فإنه قد تحدث تفاعلات غير متوقعة مثل تلون البيض باللون الأزرق إذا غمر فى محلول حامضى أحمر من مستخلص جلد العنب ـ والتفسير لذلك يرجع إلى الطبيعة القلوية لقشر البيض، وكذلك إلى الحقيقة المعروفة من أن الانثوسيانين يصبح لونه أزرقا فى درجات أعلا من (٧). معظم الألوان الطبيعية فى حالتها السائلة (فى الماء) يتم تصنيعها فى درجة PH خاصة بها أو قريبة من درجة ثباتها القصوى.

ولذا فإن مستخلص النوربكسين قلوى بينما الانثوسيانين حامضى. فإضافة مثل هذه المستحضرات (المستخلصات) إلى محلول غير منظم من المحتمل أن يعمل على تغيير PH فى ذلك المحلول.

*** تأثير الحرارة:**

يعتبر هذا العامل ـ أيضا ـ من أهم العوامل التى تؤثر على الألوان الطبيعية. وعلى النقيض من الصبغات تشييديه التى لها قوة صمود (ثبات) فائقة لهذا العامل فإن الألوان الطبيعية تختلف فى ثباتها حيال درجات الحرارة المختلفة.

ومع ذلك فإن اضمحلال اللون فى صبغات البنجر ليست دائما غير عكسية irreversible فبمرور ٢ ـ ٣ يوم قد يعود اللون الأحمر ـ القرنفلى إلى الظهور جزئيا ـ ولذا فإن استعمال لون البنجر يتم فى الحالات التى لاتتطلب حرارة عالية ـ أو ربما فى الحالات التى لاتستلزم حرارة إطلاقا كما هو الحال فى الحلويات المجمدة والنقانق وحلويات الجلاتين والمشروبات الباردة سريعة الذوبان (instant)

والانثوسيانين له قدره معقولة على تأثير درجة الحرارة مثل درجة حرارة البسترة ـ غير أن درجات العالية أو التعرض لمدد طويلة لدرجات حرارة دافئة قد يتسبب عنها فقدان غزارة اللون.

وقد يحدث تعديل فى درجة اللون نتيجة لتكوين مركبات ذات لون بنى. بعض المشروبات مثل المياة الغازية المحتوية على بيكربونات أو ثانى اكسيد الكربون يكون لونها ثابتا لمدة قد تصل إلى ١٣٥ يوما إذا حفظت فى الثلاجة ولكنها تفقد ٧٠٪ من لونها إذا حفظت على درجة ٣٨°م. وصبغة الاناتو تكون ثابتة على درجة (١٠٠°م) ـ ولكنها تتحلل فوق هذه الدرجة.

فمثلا عند استعمال المستحضر الزيتى للاناتو فى صناعة الفشار يتحول اللون الأحمر إلى لون مخضر. وأفضل الألوان الطبيعية التى تتحمل الحرارة ـ الكوشينيال وصبغة اللاك.

وتتوقف درجة لزوجة السوائل والعجائن على درجة الحرارة وعلى درجة انتشارها فى المواد الغذائية.

• **تأثير المذيبات:**

يؤثر نوع المذيب على مظهر وثبات الألوان الطبيعية، وهذا التأثير لايقتصر على مدى تغيير اللون، ولكن أيضا قد يعمل على تحلله. تذوب كل من الانتوسيانينات وصبغات النبجر فى الماء ويذوب كل من اليخضور والكركم والزانثوفيلات فى الزيوت النباتية وتذوب مخاليط كل من الكركم والاناتو فى كل من الماء والزيت.

• **تأثير المحاليل:**

يفضل استعمال حامض الليمونيك citric مع الانثوسيانين حيث أنه ينتج مركبات معقدة. وبذا يمنع تغير اللون ومحاليل السكر والملح وعديدة الكحولات (polyols) مثل propylene glycol بروبيلين جليلوكول التى تلعب دورا أساسيا بسبب قدرتها على تقليل (تخفيض) الفعل المائى (النشاط المائى water activity).

* **النشاط المائى: Aw**

هو تحديد الدرجة التى يكون فيها الماء فى نظام متحدا معه، وبذلك يمنع النشاط الانزيمى أو الكيمائى أو الميكروبيولوجى.

وهذا النشاط المائى يتراوح بين (١) الماء النقى و(صفر) فى مركب جاف تماما. وهذا النشاط له دخل فى ثبات جميع الصبغات (فيما عدا النبجر والانثوسيانين حيث يحدث تغيير فى تدرج وغزارة اللون.

* **التلوث المعدنى:**

خاصة وجود الحديد والنحاس التى تعمل على اختفاء اللون أو ظهور تلوثات غير مرغوبة. ويجب الاحتياط من هذا التلوث عند استعمال الانثوسيانين حيث أنه قد يتسبب فى تكوين راسب أزرق أو أبيض. أو على الأقل يسرع فى اختفاء اللون بالإضافة إلى هذا فإن المعادن تعمل كعوامل مساعدة فى تحلل الكاروتين.

* **تأثير حامض الاسقربوط (فيتامين ج) : ascorbic - a cid**

يستعمل هذا الحامض عامل اختزال أو مانع للأكسدة فى بعض المواد الغذائية ـ ومع ذلك يوجد مستوى من الجرعة المثلى (optimum) التى يعمل فيها الحامض كعامل مانع للأكسدة فإذا كانت الجرعة أقل من المثلى فإن ذلك قد يساعد على الأكسدة مع الكاروتين وإذا زادت عن المثلى يعمل على الإسراع فى اختفاء اللون.

* **التلوث الميكروبيولوجى:**

تحتوى الصبغات التى تذوب فى الزيت على نسبة مختلفة من الرطوبة. لذلك عادة ماتكون عرضه للتلوث الميكروبيولوجى. وتحتوى الانثوسيانينات وصبغات البنجر على نسبة عالية من الماء والسكريات. وهذا يتطلب الحيطة فى إتقاء هذا التلوث.

* **وجود مواد أخرى:**

بعض الألوان الذائبة فى الزيوت مثل الكركم والبيتاكاروتين تحتاج إلى أن يضاف لها صمغ أو مثبتات stabilizers ومستحلبات لجعلها قابلة للخلط مع الماء ـ ومن المهم أن تتمشى هذه المواد (أى تتجانس) مع الأطعمة التى تضاف لها.

* **ملحوظة:**

درجة تحلل اللون مرتبطة مباشرة بدرجة كبيرة فى المنتج الغذائى بدرجة تركيزه وكذلك بنوعية وكمية السكر والأحماض الأمينية الموجودة فى الأغذية. وقد تحدث تفاعلات غير متوقعة (راجع عامل PH مع البيض ومستخلص العنب) مثل فقدان الشفافية فى عصير العنب الأبيض المضاف إليه مادة danthaxin الشفافة. ربما يتسبب وجود مواد قابضة فى العصير المذكور تعمل على ترسيب الجلاتين المستعمل فى تغليف الصبغة المذكورة.

* **الجدوى والاستعمالات للألوان الطبيعية:**

يعتقد بعض الناس خطأ ـ أن الألوان الطبيعية تقل فى قدرتها التلوينية عن الألوان المشيدة مما يتطلب إضافة كميات أكبر ـ ولكن الواقع أن العكس هو الصحيح ـ تتميز كل من صبغات البنجر والبيتاكاروتين والبكسين والكركومين بغزارة ألوانها.

ولذا فإن إضافتها للأطعمة تكون بتقليل مايضاف منها ـ وقد اتضح من دراسة الامتصاص الضوئى أن بعض الألوان الطبيعية لها قدرة تلوينية أكبر من المشيدة مثل صبغات الأزو azo - dyes التى لها نفس درجة اللون الطبيعى. عند إضافة الألوان المرأية إلى طعام ما ـ فإنه عادة مايتم ضبط كمية الجرعة حتى يمكن الوصول بالعجينة إلى حالتها الطبيعية بقدر الإمكان ـ وهذا ما يحدث عند دراسة قوة اللون فى كل من الزبادى وعصير الفاكهه التى انخفضت فيها نسبة اللون عند إضافة الألوان الطبيعية أو الطبيعية المماثلة.

ولذا فإن إضافة الألوان ينحو نحو القلة على حساب عاملين (١) قوة اللون فى كثير من الألوان الطبيعية (٢) الرغبة فى الوصول إلى درجات أكثر فى لون العجينة.

ومن الحجج التى تقال أيضا ـ أن الألوان الطبيعية تنتج بكميات قليلة ـ الأمر الذى يتطلب زراعة مساحات أكبر من الأرض حتى يكون الإنتاج اقتصاديا. والواقع أن تجارة هذه الألوان استطاعت أن تلبى الطلبات المتزايدة على الرغم من أن كميات كثير من الألوان الطبيعية المطلوبة للصناعة قليلة بالنسبة لما تنتجه الطبيعة من هذه المواد (أى أنه يوجد وفرة طبيعية من الألوان لم تستغل بعد) ولعل التقنية الحيوية والهندسة الوراثية وزراعة الأنسجة والخلايا سوف تدحض هذا الرغم.

وقد وجد أن كمية الانثوسيانين التى تدخل جسم الإنسان فى اليوم كانت ١٢٥ مجم فى الصيف، ١٨٠ مجم فى الشتاء ـ فعلى افتراض أن الاستهلاك السنوى للشخص الواحد من هذه الألوان هو ٧٠ جم فإن هذا يعادل (٤٠٠) طن انثوسيانينات استهلاك سنوى والكمية المضافة من الانثوسيانين كألوان للأطعمة كانت أقل من ٥ طن.

ويمكن عمل مقارنة مشابهه مع كل من الكاروتينات واليخضور وصبغة البنجر. ومعنى ذلك أن الصبغة الطبيعية الموجودة على صورة مكون أساسى فى الوجبة يفوق الكمية المضافة كملون غذائى.

• الاناتو:

تنمو شجرة الاناتو Bixa orellana الاستوائية فى أمريكا الجنوبية (والوسطى) حيث تباع بذورها عند العطارين لاستعمالها فى التتبيل والحساء واللحوم ـ وتزرع فى بيرو وبوليفيا وشرق أفريقيا والهند.

وأهم مصدر لها البرازيل وبيرو. يحيط بالبذرة غلاف راتنجى ـ واللون الأساسى فيها سيس ـ بكسين cis - bixin وهو استر حامض نوربكسين norbixin إضافة إلى ذلك وجود transbixin (ترانس ـ بكسين)، cisnorbixin (شكل رقم ١٨) سيس

شكل ١٨ : الاناتو

١ ـ نوربكسين الصيغة الالكيميائية $C_{24}H_{28}O_4$

اللون : أصفر ـ برتقالى إلى برتقالى

٢ـ بكسين الصيغة الالكيميائية $C_{25}H_{30}O_4$

اللون: أصفر إلى برتقالى ـ أصفر

٣ ـ صيغة الصفراء C_{17}

٤ـ ترانسبكسين

نوربكسين بكميات قليلة. وتبلغ الكمية المستعملة من البذور سنويا فى التلوين (٧٠٠٠) طن. وعلى افتراض أن نسبة اللون بها ٢ ٪ فهذا يعنى (١٤٠) طن من مادة البكسين ـ وأهم الدول المستوردة غرب أوروبا.

*** الاستخلاص والاستعمال:**

يذوب البكسين ـ لحد ما ـ فى الزيت وبالتحلحؤ بالقلويات تنتج أملاح الحامض القابلة للذوبان فى الماء. ويتحول سيس ـ بكسين بالحرارة إلى ترانس ـ بكسين وهو أكثر ثباتا وأكثر ذوبانا فى الماء.

وتحتوى مستخلصات الاناتو على نسب مختلفة من مركبات ملونة حسب طبيعة طرق الاستخلاص ودرجات الحرارة المستعملة. وحيث أن الكاروتبنويدات مكونه من روابط مزدوجة فى نظام اقترانى عالى فإنها تكون ذات لون غزير، ولهذا السبب فإن الكمية المستعملة منها ضئيلة وعادة ماتكون بين ٥ ـ ١٠ / ح . م.

*** المستخلص الذائب فى الزيت:**

عند استعمال الزيت الساخن لاستخلاص المادة الملونة من البذور ينتج المكون الأساسى للون cisbixin بتركيز ٢, ـ ٣,٪ ـ وليس من السهل الحصول على تركيز أعلا من ذلك بسبب صعوبة ذوبان البكسين فى الزيت. وانخفاض هذا التركيز يكفى للاستعمال فى تلوين الأغذية التى بها نسبة معقولة من الزيت مثل منتجات الألبان ومضافات السلاطات والأكلات السريعة والجافة (snacks).

*** المعلق فى الزيت:**

إن أكفأ وسيلة لتضمين البكسين هو تحضير الصيغة غير الذائبة فى صورة معلق فى زيت نباتى (غير ذائب فى الزيت). وبهذه الطريقة يمكن الحصول على مستحضر درجة تركيزه ٤٪ من البكسين حيث يوجد فى هذا المعلق كل من مركبى Cis و transbixin (سيس ترانس بكسين) ومع ذلك فإنه من الأجدر أن يؤخذ فى الاعتبار أن درجة الألوان المتحصل عليها تتوقف على كمية البكسين التى تذوب فى طبقة الزيت.

وهذا بالتالى يتوقف على مستوى الجرعة ودرجة الحرارة التى تتم فيها العملية. وهذا المعلق البكسينى لونه برتقالى بينما لون محلول البكسين فى الزيت النباتى أصفر وعليه فإنه كلما زادت درجة حرارة المنتج النهائى تزيد كمية البكسين الذائبة ويصبح اللون أكثر إصفرارا.

*** المستخلص الذائب فى الماء:**

يذوب سيس نوربكسين بوجه خاص فى الماء بسهولة ويمكن الحصول على محلول تركيز أعلا من ٥٪ من الناحية العملية (تجاريا) ـ تستحضر محاليل قلوية بتركيزات من ٤,ـ٥٪ نوربكسين بالتحلمؤ القلوى للاناتو. استخلاص النوربكسين من البذور ليس سهلا من الناحية التطبيقية (التجارية) بسبب انخفاض مستوى تركيزه. وتختلف نسبة التركيز من دولة إلى أخرى (٥,ـ٤,١٪).

وكل هذه التركيزات يطلق عليها (ألوان جبنه cheese - color) ويستعمل فيها محلول من البوتاسا الكاوية (KOH) المخفف إذا أريد تخفيف التركيز ويستعمل النوربكسين فى شكل مسحوق مجفف بالرذاذ باستعمال مادة حاملة مثل الصمغ العربى أو دكسترين أو نشا معالج للحصول على لون مسحوق قابل للذوبان فى الماء ـ وفى هذه المستحضرات يتراوح التركيز بين ١ ـ ١٤٪ ـ ولكن نسبة إلى كبر مساحة السطح فإن مثل هذه المستحضرات تكون عرضة للأكسدة.

*** التوليفات اللونية process colors :**

أحيانا يمكن عمل خليط من مستخلص كل من البكسين والنوربكسين باستعمال مادة حاملة مثل بروبيلين جليكول وغيره للحصول على لون يمكن إضافته إلى منتج غذائى فى وسط مائى أو زيتى. وعادة يكون تركيز البكسين ١ ـ ٢٪ ـ كذلك يمكن عمل خليط من هذه الألوان مع الفلفل الأحمر والكركم وهذه المخاليط الأخيرة تستعمل بكثرة فى صناعة المخبوزات ومنتجات الألبان المحتوية على بعض الزيت.

العوامل التى تؤثر على ثبات اللون فى الاناتو

• الاس الايدروجينى:

يرسب النوربكسين على صورة حامض حر فى المحلول الحامضى ـ ولذا فإن لون الجبن (chees color) (السابق ذكره) (ص ٧٣) يجب أن لايستعمل فى المياه المثلجة أو فى الحلويات السكرية الحامضية أو المشروبات الخفيفة. ولايتأثر البكسين بالأس الايدروجينى ـ ولذا يمكن استعماله فى المنتجات الحامضية.

• الكاتيونات:

تتحد الكاتيونات ثنائية التكافؤ مع النوربكسين مكونة أملاحا ثنائية التكافؤ (خصوصا الكالسيوم) (نوربكسينات الكالسيوم) وحيث أن الملح شحيح الذوبان فى الماء فإن مستخلصات نوربكسين عند إضافتها للمنتجات الغذائية المحتوية على مستوى عالى من الكالسيوم لايحدث فيها توافق (انسجام) لذا ينصح بعدم استعمال الماء العسر لتحضير تخفيفات ألوان الجبنة وتوحد درجات خاصة من النوربكسين تستعمل فى الحالات التى يوجد بها مستويات مرتفعة من الأملاح ـ مثل مايحدث فى صناعة الأسماك (cured fish).

• الحرارة والضوء:

لايتأثر النوربكسين المتحد مع البروتين أو النشا بالحرارة أو الضوء ـ ومع ذلك فإن ثبات النوربكسين ضد الضوء أو الحرارة يقل إذا وجد فى وسط مائى مخفف. ولايتأثر كل من البكسين والنوربكسين بالحرارة لدرجة معقولة، ولكن يمكن أن يتحلل البكسين فى درجة أعلا من ١٠٠°م، وهذا يتسبب فى زيادة اللون الأصفر الليمونى ـ ويعتبر هذا خسارة فى درجة اللون الأصلية. نفس الشئ يمكن ان يحدث مع الضوء ـ ويجب أن لايسمح بتجميد مستخلصات الاناتو المائية وألا ينفصل البكسين من المحلول.

• الهواء (الأكسجين) :

تتعرض جميع الكاروتينات للأكسدة بسبب وجود روابط زوجية اقترانية فى بنائها الكيماوى كما أن إضافة حامض الأسقربوط يساعد على إزالة (O_2)

• ثانى أكسيد الكبريت: (SO_2)

يعمل على خفض غزارة اللون. ولذا ينصح باستعمال أنظمة محافظة بديلة عند استعمال الاناتو.

استعمال الاناتو:

توجد صور متعددة مختلفة عملية سهلة الحصول عليها من الاناتو أكثر من أى مادة ملونة أخرى ونظراً لهذه الميزة يمكن تلوين كثير من الأطعمة بنجاح بألوان صفراء إلى برتقالى.

• فى صناعة منتجات الألبان:

يعتبر هذا الاستعمال من أهم استعملات صبغة الاناتو ـ بعض أصناف الجبن الصلب (شِشر cheschire) وليستر leicester ـ عادة ماتلون بمحلول من النوربكسين. يكون النوربكسين مع بروتين اللبن لونا ثابتا لايزول أثناء فصل مخضوض اللبن (مصل اللبن whey) ولإنتاج جبن شيدر chedder ويستعمل محلول من نوربكسين بتركيز يتراوح بين ٧٥, ـ ١,٢٥ / ج م. ويستعمل مستخلصات النوربكسين لتلوين منتجات غذائية أخرى على الأخص البوظة (المثلجات) التى تستعمل فيها الفانليا كمادة مكسبة للنكهة حيث يضاف مخلوط من النوربكسين والكركومين. وفى هذه الحالة فإن أنسب جرعة تكون من ١٠/ ج . م نوربكسين مع ١٥ / ج م كركومين.

• حلويات الدقيق (مخبوزات) :

هذه المنتجات يناسبها النوربكسين حيث أنه يتحد مع الدقيق مكونا لونا ثابتا لايبهت

ولايتلاشى. والجرعة المناسبة تتراوح بين ٤ ـ ٨ ج . م للفطائر الأسفنجية كما تستعمل مع الوجبات الخفيفة من البسكويت.

• الأسماك:

يستعمل النوربكسين بدرجات مختلفة فى تلوين الأسماك المدخنة (الهرنج والماكرل) والرنجة. قبيل التدخين تغمر الأسماك فى محلول ملح مضاف إليه نوربكسين بكميات من ٢٠٠ ـ ٣٠٠ / ج م حيث تتحد الصبغة مع بروتين السمك. وبعد انتهاء العملية فإن كمية النوربكسين النهائية فى السمك تبلغ ٢٠ ـ ٤٠/ ج م.

• الحلويات المسكرة:

يستعمل النوربكسين فى مجموعة من هذه المنتجات مع الأخذ فى الاعتبار أنه يوجد صور للاستعمال يحتاج إليها فى المنتجات الحامضية إذا كان الغرض الحصول على لون رائق شفاف.

• المشروبات الخفيفة:

توجد مستخلصات نوربكسين ثابتة مع الضوء والحموضة تستعمل فى هذه المشروبات وتتراوح كمية النوربكسين عندئذ من ١ ـ ١٠ / ج . م فى المشروبات المحضرة وقتياً.

منتجات اللحوم

عادة تستخدم مستخلصات نوربكسين مخلوطة مع الكارمين فى صناعة الدواجن بالإضافة إلى ذلك تستعمل صبغات الاناتو فى الوجبات السريعة الخفيفة وفى الوجبات المختلطة الجافة.

*** الأنثوسيانينات:**

مركبات تذوب فى الماء ذات ألوان حمراء ـ زرقاء واسعة الانتشار فى الفواكه والخضراوات خاصة فى العنب وأنواع التوت المختلفة: مثل أنواع التوت red - currant black currart, raspberry ، وفى الفراولة والتفاح والكريز والباذنجان الأسود والكرنب الأحمر وغيرها وبناؤها الكيماوى يتكون من مقطع اسمه Flavylium وجزء سكرى مكونا جلوكوزيد ـ والسكر عادة مايكون جلوكوز ـ جالاكتوز ـ رامنوز ـ ارابينوز ـ وقد يكون السكر مؤستلا acylated مع حامض فينول أو حامض اليفاتى، ويوجد من الانوسيانينات حوالى ٣٠٠ مركب ـ بعض الفواكه يحتوى على نوع واحد أو اثنين منها بعض أنواع العنب تحتوى على ١٥ مركب.

ومن الممكن استخلاص اللون من أى مصدر من السابق ذكرها ـ ولكن تجاريا فإن جلد العنب ـ وهو ناتج ثانوى فى صناعة عصير العنب يعتبر المصدر الأساسى حيث تبلغ كمية الانثوسيانين التى تستهلك سنويا فى العالم ١٠,٠٠٠ طن ـ (عشرة آلاف) من جلد العنب. وتبلغ كمية جلد العنب التى تستخلص سنويا فى أوروبا ١٠,٠٠٠ طن (عشرة آلاف طن) ينتج ٥٠ طن (خمسون طنا) انثوسيانين.

تستخرج الصبغة باستعمال محلول مائى حامضى ـ عادة ـ حامض كبريتوز حيث يكون الناتج محتويا على سكريات وأحماض وأملاح وصبغات جميعها من جلد العنب وعند تركيز العصير المستخلص الحامضى تبلغ نسبة الانثوسيانين فيه (٥, ـ ١ ٪) ويمكن زيادة هذه النسبة ولكن التكلفة تزيد ـ ويمكن تجفيف المستخلص فى الفرن أو بطريقة التجفيف بالرذاذ أو باستعمال مولت الدكستروز كحامل للون، وذلك للحصول على مسحوق قابل للذوبان فى الماء ـ وهذا المنتج يحتوى على ٤٠ ٪ انثوسيانين ـ هذا يعني وجود صورتان للانثوسيانين للاستعمال قابلتان للذوبان فى الماء أحداهما سائلة والأخرى مسحوق.

*** استخلاص اللون من بقايا عصير العنب:**

تحتوى بعض أنواع عصير العنب على كمية من التفل (عكارة) (lees) بها انثوسيانين وترترات. وعند تخزين هذا العصير تترسب الترترات جاذبة معها بعضا من اللون ـ وعند استخلاص هذا الراسب بالماء يمكن الحصول على انثوسيانين بإمرار المستخلص على عمود تبادل أيونى ion.exchange لتحويل الترترات الغير ذائبة إلى حامض ترتريك ذائب.

ولذا يمكن استعمال الانثوسيانين فى الأطعمة. وحيث أن هذا المستخلص يحتوى على صبغات أحادية التردد وعلى مستوى منخفض من الفينولات فإن درجة لونه تكون أكثر إحمرارا من عصير العنب العادى.

*** مصادر أخرى للانثوسيانين:**

يعتبر الكرنب الأحمر من المصادر التى يمكن استغلالها خاصة أنه ليس له نكهة أو رائحة تحيد به عن الاستعمال كمصدر للون مع أنه أكثر تكلفه من لون جلد العنب ـ نسبيا ـ ويستعمل فى الصناعات الغذائية إلا أن ثباته للضوء والحرارة يشفعان له هذا الاستعمال.

العوامل التى تؤثر على ثبات اللون فى الأنثوسيا نين

*** الأسس الايدروجينى:**

المعروف أن الانثوسيانين يستعمل كدلائل فى المعامل حيث يتحول لونه تدريجيا من الأحمر إلى الأزرق المحمر ثم الأرجوانى ثم الأزرق ثم الأصفر وذلك كلما زادت pH من ١ ـ ٤ ـ ٦ ـ ٨ ـ ١٢ ـ ١٣ على التوالى من الناحية العملية يستعمل الانثوسيا نين فى المنتجات حيث تكون pH ـ ٤ ـ أو أقل ولا يتغير فقط درجة اللون من جراء pH بل تتوقف غزارته على أيضا pH حيث تكون فى أعلا مستوياتها عند درجة ـ ١ ـ وتأخذ فى النقصان بسرعة بارتفاع درجة pH. ويجب أن نلاحظ هذه النقطة الهامة عند تحضير محلول منظم.

*** الكاتيونات:**

يوجد بعض كاتيونات المعادن ثنائية أو ثلاثية التكافؤ تتسبب فى زحزحة ضوئية bathochromic shift للون ـ ويظهر هذا على شكل زرقه واضحه فى اللون مما ينتج عنه بالتالى ترسيب الصبغات، لذا يجب تجنب الحديد والنحاس ـ كما ينصح بدهان ألواح الصفيح المستعمل للحفظ بالطلاء.

*** الضوء والحرارة:**

تتحمل الانثوسيانينات الضوء والحرارة بصورة جيدة كما يشاهد فى صناعة تعليب المربات والسكريات والفواكه المحلاة. واستله المكون السكرى فى جزئ الانثوسيانين تزيد من ثباتها للحرارة والضوء وتحتوى الألوان الموجودة فى الكرنب على انثوسيانين مؤستل، ولذا فإنها ـ عمليا ـ تكون ثابته لهذين العاملين.

*** الهواء (O_2):**

تتأكسد الانثوسيانينات ببطء فى المحاليل المائية ـ وتحت هذه الظروف فإن حامض الأسقربوط لايعمل على تحسين درجة الثبات لهذين العاملين.

*** اكسيد الكبريت SO_2 :**

تتفاعل الانثوسيانينات مع SO_2 مكونا منتجات بالإضافة ليس لها لون. وهذا التفاعل عكسى حيث يعود اللون إلى طبيعته بالحرارة التى تعمل على طرد SO_2. ويجب أن لايستعمل هذا الغاز كمادة حافظة مع المنتجات المحتويه على انثوسيانين المستعمل فيها مخلوط من بنزوات أو سربيت.

*** البروتينات :**

بعض مستخلصات العنب تتفاعل مع البروتينات مثل الجلاتين حيث ينشأ ضباب (غباش haze) وربما يحدث ترسيب. وهذا التفاعل فيما يبدو يتسبب من وجود مركبات فينوليه غير ملونه موجودة فى المستخلص وليس الانثوسيانينات نفسها ـ حيث أن الصبغات تنسجم مع الجلاتين.

الأنزيمات:

معالجة الأنزيمات فى عصير الفواكه ينتج عنها فقدان الانثوسيانين. وقد يكون سبب هذا وجود انزيم جلوكوز يديز glycosidase فى المستحضر الانزيمى.

تطبيقات الأنثوسيانينات

فى المشروبات الخفيفة:

أهم استعمال لهذه الانثوسينات هى فى إنتاج مشروب صافى رائق به درجة pH ـ ٣,٤ وغير محتويا على SO_2 كمادة حافظة. مستخلص العنب المحتوى على نسبة عالية من ألوان عديدة التردد ميزة فى كونها أكثر ثباتا فى وجود SO_2 عن تلك الألوان المحتوية على ألوان وحيدة التردد، وهذا ناتج من أن موقع هجوم ايون الكبريتيتات يكون مسدوداً.

ومن الحكمة عند تقييم الألوان الطبيعية خاصة الانثوسيانينات أن يترك الطعام المضاف إليه اللون لمدة ٢٤ ساعة قبل إصدار الحكم على اللون.

وهذا يعطى فرصة أكبر للون لكى يصبح فى حالة إتزان. وفى حالة مستخلص جلد العنب فمن المحتمل وجود زيادة فى اللون أثناء هذه المدة حيث أن الانثوسيانين يتحرر من مشتقات الكبريتيت ويصبح اللون أكثر غزارة. وتكفى جرعه مقدارها ٣٠ ـ ٤٠ / ج م من الانثوسيانين وهذه الكمية قليلة نسبيا إذا علمنا أن صبغة نبات black currant تحتوى على ٢٠٠٠ ـ ٤٠٠٠/ ج م ـ انثوسيانين وتؤثر الحرارة الزائدة عن ٢٥°م أو التعرض لضوء الشمس فى فقد محسوس للون. ولاتستعمل الانثوسيانينات مع المشروبات المعتمة. حيث أن وجود هذه العتامة تتسبب فى زرقة محسوسة فى اللون بسبب الامتصاص الضوئى للمادة المسببة للعتامة.

*** الفاكهة المحفوظة:**

تستعمل الانثوسيانينات فى المربات وتحضيرات الفواكه الطازجة أو المجمدة عن الفواكه المحفوظة فى كبريتيات. والفواكه المعلبة على الأخص قد تكون بنية اللون الذى يصعب إخفاؤه باستعمال الانثوسيانين حيث أنها تمتص فى المنطقة البنية من الطيف.

وبناء عليه تختلف كمية الجرعة فى هذه التحضيرات بدرجة كبيرة. وهذا يتوقف على كمية الصبغة الطبيعية الموجودة أصلا فى الفاكهة. ودرجة اللون البنى الموجود بها. والجرعات فى هذه الحالة ـ عادة ماتكون بين ٢٠ ـ ٦٠ / ج م.

*** الحلويات السكرية:**

لاتنسجم بعض مستخلصات الانثوسيانينات خاصة تلك الناتجة من العنب مع الجلاتين. عند إضافة لون انثوسيانين مركز من العنب إلى محلول جلاتين ينتج راسب عكر (haze) ـ كلما زاد تركيز المستخلص كلما زادت المشكلة تعقيدا ـ لذا يفضل تخفيف اللون قبل استعماله وكذلك ضبط انسجام الجلاتين.

*** منتجات الألبان:**

ليس من المعتاد تلوين هذه المنتجات بالانثوسيانين بسبب pH هذه المنتجات التى تلون المنتج النهائى بلون بنفسجى إلى رمادى ـ إضافة إلى ذلك فإن وجود جزيئات الدهون المعلقة تزيد من الزرقة المرأيه للون ـ غير أنه يمكن تلوين منتجات الألبان الحامضية مثل الزبادى بنجاح ـ ولو أن اللون الناتج يكون أرجوانيا واضحا ـ والزبادى المضاف إليه فاكهة black sherry (الكريز) لتحسين النكهة يصبح لونه غزيراً بسبب وجود الانثوسيانين الموجود فى جلد العنب أو عصير الكريز.

*** المنتجات المجمدة:**

مثل البوظة عادة لاتلون بالانثوسيانين بسبب ارتفاع pH ويفضل تلوينها بصبغات

البنجر ورقم pH فى الماء المثلج ـ ٣ ـ وهو أنسب للاستعمال ـ ولكن عندما يتجمد يصبح لونه أزرقا واضحا عن لون المحلول الأحمر قبل التجمد (ويمكن تشبيه هذه الحالة بظاهر الانعكاس الداخلى الذى يتسبب فى الطبقة الرقيقة على سطح السائل فى كوب شراب أحمر حديث العمر حيث يبدو السطح أزرقا عن بقية المشروب فى الكوب.

• المخاليط الجافة : dry mix

تستعمل الانثوسيانينات المجففة بطريقة الرذاذ مع. مجموعة من الحلويات الجافة الحامضية، وكذلك مع مساحيق الأشربة (الأقراص الفوارة).

• استعمالات أخرى:

تضاف الانثوسيانينات للأطعمة والمستحضرات الغذائية المحتوية على الخل، وكذلك تلوين كثير من الأشربة ـ وكقاعدة فإنه لنجاح التلوين بالانثوسيانين يجب الحيطة ـ والأفضل استعمالها حيث تكون pH منخفضة أو إذا كان المنتج الغذائى ليس به عتامة (أى يكون صافيا).

• جذور البنجر: beet root

من مئات السنين يزرع البنجر فى المناطق المعتدله. ويطلق على جميع صبغات البنجر مصطلح بيتالين betalain ـ وهذه تنقسم إلى قسمين:

١ ـ بيتاسيانينات ـ حمراء اللون.

٢ ـ بيتاكسانتينات ـ صفراء اللون ـ وكلاهما يذوب فى الماء ـ وهذه المركبات ليست منتشرة بكثرة فى النباتات.

ويبدو أن كلا من البيتالينات والأنثوسانينات يمكن اعتبارهما كل طائفة قائمة بذاتها: أى لاتوجد إحداهما حيث توجد الأخرى فى نبات ما (exclusive) معظم

أصناف البنجر تحتوى على بيتاسيانين الأحمر (ويسمى بيتانين betanin ـ وهو المكون الأساسى فى صبغات البنجر ـ ويمثل ٧٥ ـ ٩٠٪ من مجموعة هذه الصبغات (شكل ـ ١٩ ـ).

شكل ١٩ : بيتانين الصيغة الكيميائى $C_{24}H_{26}N_2O_{13}$
ظل اللون: أحمر إلى أزرق محمر

بينما صبغة vulgaxanthin - I, II هو اللون الأصفر السائد فى مجموعة بيتاكسانتين (شكل ٢٠) وبناؤهما الكيماوى واحد إلا فيما يتعلق بموقع

R = H R = glutamine	فلجا كسانتين I
R = H R = glutamic acid	فلجا كسانتين II

شكل رقم٢٠

الاستعاضة حيث الاستعاضة فى (I) جلوثامين، وفى (II) حامض ــ جلوتاميك وكلاهما فى بنجر Beta vulgaris . يعتبر نبات البنجر مصدراً ممتازاً للألوان. بعض أصناف البنجر بها ٢٠٠ مجم لكل ١٠٠ جم (من الوزن الطازج) من البيتاسيانين، وهذا يمثل مايقرب من ٢ ٪ من وزن المواد الصلبة الذائبة. ويزرع فى أوروبا مايقرب من (٢٠٠ ألف) طن بنجر سنويا يستعمل معظمها فى الأكل أو يحتفظ فى أوعية مناسبة يستبعد من هذه الكمية (٢٠,٠٠٠ طن) للحصول على عصير ولون. ويصدر جزء من هذه الكمية. ولذا كان مقدار لون البنجر الذى يستهلك كمادة مضافة للأغذية ــ نسبيا ــ صغيرة ــ إذا قورن بما يستهلك من البنجر كخضار (سلطة) (عندما يتناول الإنسان ١٠٠ جم بنجر فإن كمية البيتانين التى يستهلكها تساوى ٢٠٠ مجم ــ بينما إذا تناول المرء ١٠٠ جم زبادى الفراولة المضاف إليه لون البنجر ــ فإن كمية البيتانين المستهلكة تساوى ٥,. مجم فقط.

• مستخلصات البنجر واستعمالاتها:

يتم الاستخلاص إما بالعصر أو بطريقة الانتشار diffusion التى تتبع فى تحضير عصير الفاكهه. والعصير الناتج ينقل إلى آلة الطرد المركزى ثم يسترر ويركز للحصول على سائل لزج مركز يحتوى على حوالى ٧٠٪ سكر، ٥,٪ بيتانين ويسمى عصير مركز النبجر.

ويمكن الحصول على مستخلص أكثر تركيزاً وأقل نكهة بترك بعض السكر يتخمر لإنتاج الكحول الذى يمكن فصله بالتركيز. والفوائد المتحصل عليها فى هذه الحالة محدودة ــ وذلك لأنه فى كثير من التطبيقات ــ يكون العصير جزءاً كافياً للغرض.

ويمكن تجفيف العصير وتحميله على مولت الدكسترين dextrine - malt حيث أن النسبة العالية من السكر (سكر القصب = السكروز) يعيق تجفيف العصير مباشرة ــ

ولذا فإن الجرعة المستعملة منه ـ مثلا فى الزبادى حوالى ٥٪ ج م. وفى بوظة الفراولة حوالى ٢٠ / ج م. والمعروض من عصير البنجر المركز عادة يكون ١٪ بيتانين ـ وعند تجفيف العصير بطريقة الرزاز للحصول على مسحوق فإن كمية البيتانين تكون أقل حيث أن مقدار مولت الدكسترين المطلوب يكون أكبر من كمية الماء المستبعد أثناء التجفيف وكمية البيتانين الموجودة فى مسحوق عصير البنجر عادة ماتكون فى حدود ٤ و ـ ٧و٪..

بعض التشريعات تمنع استعمال عصير البنجر المركز، ولايظهر فى قوائم المسموحات ـ كذلك تختلف النسبة المسموح بها من البيتانين سواء كان سائلا أو على شكل مسحوق.

العوامل التى تؤثر على ثبات اللون فى عصير البنجر:

* **PH**: يكون اللون أكثر ثباتا عند درجة ٤,٥ وعند درجة ٧,٥ ومافوقها فإن البيتانين يتحلل بسرعة ـ لذا لاينصح باستعماله فى وسط قلوى ودرجة اللون لاتتغير بوضوح عند درجة ٣ ـ ٧ ـ وإذا كانت الحموضة شديدة للغاية فإن درجة تحول اللون تتحول إلى الأزرق البنفسجى، وذلك لأن صورة الأيون الحمراء تتحول إلى الكاتيون البنفسجى وتحت الظروف القلوية يتحول اللون بسرعة إلى الأصفر البنى بسبب فقدان البيتانين.

* **الحرارة :**

تتحلل صبغات البنجر بالحرارة ـ وهذا مما يحد من استعمالها فى المواد الغذائية ـ ويتوقف فقدان اللون بالحرارة على عدة عوامل هى pH (أهمها) والنشاط المائى (Aw) ـ وإذا كانت نسبة السكر مرتفعة فى الصبغات فإنها تتحمل البسترة وليس درجة الطبخ retorting.

* **الهواء: (O_2)**

يكون البيتانين عرضة للأكسدة وفقدان اللون، وهذا يلاحظ فى بعض منتجات الألبان ذات العمر الطويل والأكسدة تكون أسرع فى المنتجات الغذائية ذات النشاط المائى (Aw) العالى ـ وفى هذه الحالات يفيد استعمال حامض الأسقربوط.

* **الضوء:**

يؤثر الضوء فى صبغات البنجر التى تتحلل أو يتغير لونها.

* **النشاط المائى: Aw**

يظل مسحوق عصير البنجر المحفوظ تحت ظروف جافة ثابتا ـ حتى فى وجود (O_2). إذا كانت الصبغة فى محلول مائى فإنه كلما كانت كمية المواد الصلبة فى المحلول عاليه كلما كان اللون أكثر ثباتا.

* **الكاتيونات:**

بوجود أيونات المعادن ثلاثية التكافؤ على الأخص الحديد والنحاس تسرع أكسدة البيتالين ـ واستبعاد أيونات هذه المعادن يعمل على تحسين ثبات اللون.

* **SO_2:**

يعمل على تغير لون صبغة البنجر كلية ـ وتفضل استعمال مواد حافظة أخرى كبديل عن (SO_2) مثل البنزوات والسربيت.

* **استعمالات صبغة البنجر:**

يفضل أن يقتصر استعمال هذه الصبغات فى المنتجات الغذائية التى لايحتاج فيها لتعرض الصبغة لحرارة عالية، وذات نشاط مائى منخفض أو تكون مدة تخزينها قصيرة ولاتحتوى على (SO_2). لذا فإن استعمالها يكون فى الوجبات الخفيفة السريعة التحضير وفى المخلوطات الجافة ومنتجات الألبان والمجمدات.

* **فى البوظة :**

يعتبر استعمال لون البنجر فى المثلوجات من أهم الأغراض التى تستعمل فيها ـ سواء أكانت على هيئه عصير بنجر أو لون النبجر ـ وكمية البيتانين المستعملة فى هذه المناسبات تتراوح بين ١٥ ـ ٢٠ / ح م ليعادل ٣ و ـ ٥ و٪ عصير البنجر. عند استعمال عصير بنجر أزرق اللون بفضل إضافة لون أصفر برتقالى للحصول على لون فراولة مقبول. وفى هذه الحالة يكفى مستخلص الاناتو الذائب فى الماء بجرعة تعادل ١٠/ ج م نوريكسين.

* **فى الزبادى:**

من أفضل مايستعمل فى تلوين الزبادى البنجر مضافا إليه الاناتو للحصول على لون مقبول. وحيث أن اللون المشارك مع النكهة فى الزبادى يكون باهتا (pale) عن لون المثلوجات فإن كمية البيتانين تكون منخفضة وفى حدود ٤ ـ ٨ / ج م. ويجب الاحتراس من وجود تلوث بالاحياء الدقيقة فى لون البنجر المستعمل مع الزبادى. وعصير البنجر عرضة للتلوث بالخمائر والفطريات لاحتوائه على نسبة عالية من السكروز ولعدم إضافة مواد حافظة.

* **فى المخاليط الجافة:**

أفضل مايناسبها فى التلوين مسحوق عصير البنجر يسبب خواص ذوبانها الممتازة وكذلك ثباتها الممتاز. وهذه المستحضرات عادة تستعمل مع الحلويات التى تجهز وقتيا. وكذلك فى الحساء ودرجة اللون قد تكون زرقاء للغاية مع الفراولة والطماطم. ولذا يفضل إضافة لون أصفر أو برتقالى عند التحضير.

* **الحلويات:**

يفضل فى هذه الحالة استعمال المنتجات التى لايضاف إليها أحماض.

* **استعمالات أخرى:**

فى الحالات التى لايستعمل فيها SO_2 فى اللحوم وشرائحها والنقانق. ويلاحظ أن الانثوسيانين لاتستعمل بسبب pH لذا يضاف الكارمين لتلوين اللحوم. بعض التشريعات تمنع تلوين اللحوم إطلاقا بالبنجر، ومما يحد من استعمال البنجر النكهة الواضحة فيه.

الكوشينيال والكارمين:

الكارمين هى الصبغة المخلبية للألومنيوم مع حامض الكارمينيك (شكل رقم ٢١) وهذا الحامض هو اللون المستخرج من انثى الحشرة (المجففة)(Dactylobius - coccus - costa) ـ وأخرى تسمى Coccus cacti.

شكل٢١ : حامض كارمينيك

ويقصد بالكوشينيال كلا من الحشرة المجففة نفسها وكذلك اللون المشتق منها. ومنذ آلاف السنين استغلت هذه الحشرة من أنواع كثيرة كمصدر للون الأحمر ـ وتختص كل حشرة بعائل معين من النباتات ـ وكل منها يعتبر المصدر الأساسى للون مثل أحمر أرمينيا (كرمل = Kermel) والكوشينيال البولندى وصبغة اللاك ـ واللاك ـ والكوشينيال الأمريكى ـ وقد استجلب الأسبان عند فتحهم أمريكا الجنوبية النوع الأمريكى إلى أوروبا والذى يعتبر أهم كوشينيال تجارى ـ بينما صبغة اللاك

من حشرة Laccifera lacca هو المستعمل فى الشرق الأقصى وأهم مصدر فى الوقت الحالى كوشينيال بيرو ـ إلى جانب جزر الكنارى حيث تعيش على أشجار نوع من التين الشوكى والكمية المنتجة سنويا من الكوشينيال المجفف تبلغ ٣٠٠ طن يذهب الجزء الأكبر منها فى مستحضرات التجميل.

*** الاستخلاص وصور الاستعمال:**

حامض الكارمينيك يذوب بسهولة فى الماء ودرجة لونه (shade) تتوقف على هو PH لونه برتقالى فى المحاليل الحامضية وبنفسجى فى المحاليل القلوية حيث يحدث تحول سريع من الأحمر كلما زادت PH من ٥ ـ ٧ وغزارة لونه منخفضة نسبيا ـ ولذا فإن استعمالاته التجارية محدودة.

*** الكارمين:**

الصبغة المخلبية لحامض الكارمينيك مع الألومنيوم والكالسيوم ـ وهذه المادة أكثر غزارة فى اللون بإضافة حامض يعمل على ترسيب المعدن من المحلول المخلبى ـ وهو يذوب فى محلول قلوى ولا يذوب فى محلول حامضى ـ وغزارة اللون فى الكارمين لاتتوقف على PH فهو أحمر فى درجة PH (٤) ويتحول إلى أزرق محمر فى درجة PH (١٠) ـ وغزارة لون الكارمين ضعف غزارة لون الحامض ـ ولذا فهو أكثر كفاءة من حيث السعر.

*** الصور التجارية المتاحة:**

يتم الحصول على حامض الكارمينيك عادة فى صورة محلول مائى حيث تبلغ نسبة الصبغة منه أقل من (٥ ٪) ـ ومن هذا المحلول يمكن الحصول على مسحوق بطريقة التجفيف بالرذاذ. ويحضر الكارمين على صورة مسحوق شحيح الذوبان فى الماء محتويا على حامض الكارمينيك بنسبة ٤٠ ـ ٦٠ ٪ ـ ويستعمل هذا الناتج فى

تلوين الأغذية ومستحضرات التجميل. للمواصفات المطلوبة لهذا الاستعمال يرجع إلى B. ph. codex وكذلك Food chemical codex وعادة يحضر الكارمين فى صورة محلول قلوى محتوى على نسبة ٢ ـ ٧٪ حامض كارمينيك وذلك بسبب عدم ذوبانه فى محلول حامضى والقلوى المستعمل عادة النوشادر ـ ونظراً لعدم مقبولية النشادر الطبيعية، لذا يستعمل محاليل مخففة أكثر قبولا من أيدروكسد البوتاسيوم. ويمكن تخفيف هذه المحاليل باستعمال مسحوق مولت الدكستروز كحامل للحصول على مسحوق شديد الذوبان فى الماء محتويا على ٣,٥ ـ ٧٪ حامض كارمينيك والصور الأكثر استعمالا فى الأغذية هو محلول قلوى للكارمين.

• العوامل المؤثرة على الثبات:

• **pH :** لاتتأثر درجة اللون بتغير درجة PH ـ ولكن ـ كلما كانت PH أقل من ٣,٥ فإن الكارمين يترسب من محاليله والنقطة التى يتم فيها الترسيب تتوقف على عوامل منها اللزوجة ونسبة الماء.

• **الحرارة والضوء والأكسجين:** لايتأثر الكارمين بهذه العوامل.

• **الكاتيونات:** عادة مايكون لها تأثير على درجة اللون ـ حيث تعمل على زيادة تركيز الزرقة فى المواد الغذائية.

• **SO_2 :** لايؤثر فى الكارمين فى المستويات الموجودة فى الأطعمة.

• الاستعمالات:

العامل المحدد للاستعمال الأمثل للكارمين هو PH والكارمين أقل كفاءة فى الاستعمال عن كلا من البنجر والانثوسيانين أساسا لأنه أقل غزارة مما ينتج عنه وجوب إضافة كميات للحصول على عائد اقتصادى أنسب لنفس التأثير المرأى.

من الوجهة التاريخية فقد استعمل الكارمين كصبغة للأنسجة غير أن استعمال المركبات تشييديه بسبب انخفاض أسعارها وسهولة الحصول عليها قلل من أو أبطل هذا الاستعمال وبجانب استعماله فى المجملات يستعمل لتلوين الكحولات والأغذية.

*** فى صناعة اللحوم:**

يستعمل بكثرة فى النقانق واللحوم المفرومة وذلك نسبة إلى درجة لونه الزرقاء المحمرة ـ وثباته فى وجود (O_2) وفى هذه الأحوال تكون نسبة إضافته ١٠ ـ ٢٥/ ج م محسوبة على أساس حامض كارمينيك. كذلك فى أطباق الدواجن التى تقدم مع الزبادى والتوابل الملونة بالكارمين حيث يكون منقوعا تغمس فيه شرائح الدواجن. للحصول على درجات مختلفة من اللون تضاف صبغات أخرى مثل الاناتو ـ وتحتفظ الصبغة بلونها أثناء عمليات الطهى نسبة إلى ثباتها فى الحرارة.

*** المربات والمحفوظات:**

يفضل استعمال الكارمين مع هذه المنتجات عن استعمال البنجر والأنثوسيانين والبنجر مقاومته للحرارة غير كافية كما أن الانثوسيانين قد لايكون لها تأثير كبير ـ إما بسبب طول استعمال الحرارة أو بسبب اللون البنى فى المحفوظات. لذا فإن استعمال الكارمين يعطى لونا أحمراً ناصعا بالإضافة إلى الثبات.

*** حلويات الجلاتين:**

من الممكن استعمال البنجر مع منتجات الجلاتين التى لايحتاج فيها إلى تخزين لمدة طويلة وعموما فإن الكارمين يفضل مع المنتجات التى تخزن فى درجات حرارة الجو العادى لمدد أطول ـ حيث أنه تحت هذه الظروف فإن البنجر عرضة للتأكسد والانثوسيانين من العنب لاينسجم مع الجلاتين لاحتوائه على البروتين.

*** مع المخبوزات المسكرة:**

أن ثبات الكارمين للحرارة يجعله مناسباً مع هذه المنتجات الغذائية. والكارمين المحتوى على ٤٠٪ ج م أو أكثر من حامض الكارمينيك يعطى لونا قرنفليا مع المخبوزات الأسفنجية. ويستعمل فى تزيين الكعك والبسكويت كمادة (icing) غطاء للمخبوزات (سكر + زبد + حليب + بيض ... الخ) وذلك بنفس النسبة المذكورة سابقا.

*** مع منتجات الألبان:**

يفضل البنجر مع معظم هذه المنتجات. ويفضل الكارمين فى حالات اللبن المضاف اليه نكهات والتى يراد بقاءها لمدد طويلة بسبب مقاومته للأكسدة أثناء التخزين ـ ومع نكهة الفراولة يضاف لون أصفر للحصول على اللون المطلوب.

الكركم:

اللون الأساسى فى ريزومات نبات الكركم Curcuma longa وتختلف نسبة اللون حسب الموقع الجغرافى وصنف النبات ويرجع استعمال الكركم إلى آلاف السنين ولايزال هو المكون الأساسى فى مسحوق الكارى. ويزرع نبات الكركم فى الهند والصين وباكستان وهايتى وعموما فى البلدان الاستوائية ـ وعادة ما يباع فى صورة ريزومات جافة تجهز بشكل مسحوق ناعم للغاية، وهو يضفى لونا ونكهة للأغذية. والكركم المطحون لايذوب فى الماء ـ ولكن يمكن الاستفادة من تلوينه أما بنثره على الأطعمة أو بإذابة الكركومين فى زيت نباتى (شكل ٢٢) ـ الكركومين وهو المكون الأساسى للصبغة تصاحبه كميات صغيرة من مركبات متقاربة لاتذوب جمعيها فى الماء. ومعظم إنتاج الكركم يستعمل كتابل وتبلغ كمية الكركومين المستعمل للتلوين ـ سنويا ـ حوالى ٣٠ طن فإذا فرضنا أن إنتاج الهند هو

٢٥٠,٠٠٠ طن كركم ـ وعلى فرض أن نسبة الكركومين ٣٪ فمعنى هذا أن استهلاك الهند السنوى منه هو ٧٥٠٠ طن (منها ٣٠ طن فقط للتلوين).

R_1 H O — R_2 — OH

R_1: OCH_3 — R_2: OCH_3 — Curcumin

شكل رقم ٢٢ : كركومين

*** الاستخلاص وصور الاستعمال:**

توجد عدد ٣ صور لمستخلص الكركم:

١ ـ الزيت العطرى للكركم.

٢ ـ راتنج الكركم.

٣ ـ الكركومين.

*** الزيت الفطرى للكركم:**

يحصل عليه بتقطير مسحوق الريزومات بالبخار بنسبة ٣ ـ ٥٪ ـ والزيت يحتوى على جميع مكونات النكهه فى الكركم ـ ويستعمل فى التوابل ولايحتوى الزيت على لون.

*** راتنج الكركم:**

هذه الصورة لمستخلص الكركم الأكثر شيوعا فى الاستعمال ويحتوى على مركبات النكهة واللون معا. ويحصل عليه بالاستخلاص بالمذيبات العضوية

للمسحوق وهذا الراتنج له استعمالات متعددة عن البهار المطحون وذلك بسبب خواصه الميكروبيولوجية المتميزة. وخواصه الكشفية العضوية المقننه-standarisesd or-ganolepdic properties. وخلوه من الملوثات جعل استعماله فى ازدياد مستمر ويحتوى هذا الراتنج على ٣٧ ـ ٥٥٪ كركومين.

*** الكركومين:**

هو المادة الملونة الأساسية فى الكركم ويحتوى على قدر ضئيل من مكونات النكهة فى الكركم. ويحصل عليه بالتبلور من الراتنج بدرجة نقاوة تصل إلى ٩٥٪ ويلاحظ أن التمييز بين هذه الصور الثلاث يقع فى النسبة بين النكهة واللون. ويحتوى الراتنج على النكهة المحببة وجميع المكونات الأساسية التى تميز البهار ـ لذا فإن نسبة مكونات النكهه إلى الكركومين فى البهار المطحون واحدة.

*** صور الاستعمال:**

لايعتبر الكركومين النقى بدرجة نقاوة ٩٥٪ منتجا مثاليا للتلوين المباشر فى الأغذية. حيث أنه وهو بهذه الصورة لايذوب فى الماء كما أن ذوبانه فى المذيبات العضوية شحيح ـ لذا فإنه عادة ما يتم تحويل الكركومين إلى صورة مناسبة للاستعمــال ـ وهذا يتم ـ أحيانا ـ بإذابته فى مخلوص مناسب مكون من مذيب مسموح به غذائيا ومستحلب، والناتج على هذه الصورة يحتوى على ٤ ـ١٠٪ كركومين ويمكن إذابته فى الماء بسهولة. وتوجد صور أخرى مناسبة سهلة الحصول عليها تجاريا ـ وتشمل معلق الكركومين فى زيت بناتى أو انتشاره على النشا وهذه صور ليست شائعة.

*** العوامل التى تؤثر على الثبات:**

جميع النقاط الآتية خاصة بالكركومين المذاب فى وسط مائى.

* **pH**: يعطى الكركومين لونا أصفراً ليمونيا فى وسط حامضى مع درجة لون أخضر مميزة ـ وإذا زادت pH فإن درجة اللون الأخضر يتحول إلى برتقالى واضح.

* **الحرارة**: الكركومين ثابت فى درجات الحرارة مما يمكنه من تحمل درجة حرارة الخبيز.

* **الضوء**: يتأثر الكركومين بالضوء وهذا العامل يحدد مدى استعماله فى الأغذية والكركومين المعلق أكثر ثباتا فى الضوء عن اللون المذاب.

* **الكاتيونات**: تؤدى الكاتيونات عموما إلى زيادة فى درجة اللون البرتقالى البنى.

* **SO_2**: يقلل من غزارة اللون خاصة إذا زادت نسبة الغاز عن ١٠٠/ج م.

* **الاستعمالات**:

الكركومين لون غزير (Deep) أصفر لامع حتى فى جرعاته المنخفضة. ومن الملاحظ أن اللون يصبح مشبعا بسهولة وعندما تكون الجرعة أعلا من ٢٠/ ج م. فإنه من الصعب الوقوف على الزيادة الطفيفة فى مستوى جرعة اللون. لهذا فإن استعمال الكركومين يستلزم الاحتراس الشديد فى تحديد أقل كمية فى مستوى الجرعة المطلوبة للحصول على اللون المرغوب.

وغالبا ما يكون مستوى الجرعة منخفضا للغاية ـ عادة بين ٥ ـ ٢٠/ج م. وفى هذه الحالة فإن درجة اللون تكون مشابهة لدرجة الترترازين (مركب تشييدى) وإذا كان المطلوب الحصول على لون صفار البيض فإن درجة اللون تكون خضراء للغاية ـ ويجب عندئذ إضافة لون برتقالى (يفضل الاناتو).

* **مع منتجات الألبان**:

يستعمل الكركومين بكثرة فى هذه المنتجات فى مثلج بوظة الفانليا يستعمل الكركومين مع النوربكسيين، وفى هذه الحالة تكون كمية الكركومين ٢٠/ج م مع

١٢/ج م نوربكسين الزبادى يضاف إليه ٥/ج م للحصول على لون أصفر ليمونى مقبول. وألوان الكركومين عادة لزجة مما يستدعى مزجها جيداً مع منتجات الألبان.

*** حلويات الدقيق :**

مثل البسكويت والفطائر التى تلون بمخلوط من الكركومين والاناتو ــ والكمية المطلوبة من ١٠ ــ ١٥/ج م كركومين بالإضافة إلى ٥ ــ ١٠/ج م نوربكسين.

*** الحلويات السكرية :**

يستعمل كركومين بنسبة ٢٠/ م للحصول على لون أصفر لامع غزير. فى حالة السكريات المحلاة وينصح باستعمال مخففات مثل بروبيلين جليكول مع الكركومين. وعادة مايستعمل الكركومين مع السكريات التى لاتتعرض للضوء.

عادة يتم تحضير محلول الآم Mother liquid ومنه تؤخذ تخفيفات ــ ولكن يجب مراعاة بعض الشروط حتى لايتبلور الكركومين ويرسب.

*** المنتجات المجمدة :**

يتم تلوينها بنجاح بنسبة ٥ ــ ١٥/ م.

*** المخاليط الجافة :**

فى هذه الحالات يستعمل الصمغ العربى كحامل للون المجفف ــ ومثل هذه المنتجات تحتوى على ٨٪ كركومين. ويمكن الاستعاضة عن الصمغ العربى بالنشا.

*** المشهيات savoury - produets :**

يستعمل معها الكركم للحصول على النكهة واللون خاصة شرائح الدواجن والحساء.

• طريقة تقدير الكركومين:

يستعمل الفصل على الطبقة الرقيقة TLC ويقدر فى الأطعمة بواسطة محلول مائى لكحول الايثايل (٣٣٪) المضاف إليه النوشادر ثم يمرر المستخلص على عمود ويستخلص بالاسيتون.

اليخضور:

أول من عزله العالم الألمانى ولشتتر Willstäter. العامل الذى يحد من انتشار استعماله هو عدم الثبات إذ يتحلل بسرعة فى وسط حامضى حيث يفقد عنصر المغنسيوم وينتج مركب فيوفيتين phyophytin ذو اللون الأصفر البنى ـ وألوان اليخضور تميل إلى أن تصبح معتمة المنظر (dull) ذات لون زيتونى أخضر بنى ـ مما يحد من استعمالها، ويمكن تقنين مستخلصات اليخضور باستعمال زيت نباتى فى المنتجات التى تذوب فى الزيوت أو تخلط مع مذيب للأطعمة أو مستحلب مسموح به للحصول على صورة قابلة للخلط مع الماء. عادة يستعمل مستخلص يخضور محتوى على ١٠٪ يخضور بالإضافة إلى ألوان أخرى مثل اللوتين lutein والكاروتين ودهون وشموع ودهون فوسفاتية phopholipids ـ وتستعمل صور اليخضور التى تختلط مع الماء فى السكريات والزبادى المضاف إليه نكهة وفى المثلجات. وأهم استعمال له فى المجملات Cosmetics وقليلا مايستعمل فى الأطعمة (غير مسموح به فى أمريكا فى الأغذية ـ انجلترا تسمح به وتبلغ الكمية المستعملة فى انجلترا ٤٠٠ كجم سنويا).

• معقدات النحاس اليخضورية والكلوروفيلينات:

عندما يحل عنصر النحاس محل المغنسيوم ينتج معقد ثابت له قوة صبغية قوية والاستبعاد المتعاقب Succossive removal لسلسلة الفيتول بالتحلمؤ القلوى المخفف

ينتج عنه مركب قابل للذوبان فى الماء يسمى نحاس اليخضور. وهذا المعقد المخصوص فى صورة أملاحه من الصوديوم والبوتاسيوم عبارة عن اللون الأخضر الأكثر استعمالا للألوان ذات المنشأ الطبيعى، ويحصل على اليخضور من البرسيم والحشائش. وإحدى خطوات التنقية تشمل ترسيب الكلوروفيلينات. وهذا يعنى استبعاد الكاروتينات الصفراء ـ وهذا المركب مسموح به غذائيا فى أوروبا ـ بينما فى أمريكا يقتصر استعماله فى معجون الأسنان. ويعتبر كل من نحاس اليخضور والكلورفيلينات مستخلصات طبيعية معدله ولايمكن اعتبارها ألوان طبيعية حقيقية.

*** صور استعمالاتها:**

مستخلصات نحاس اليخضور عبارة عن عجينة لزجة تذوب فى الزيوت ويمكن تنقيتها بالزيوت النباتية وتبلغ نسبة الصبغة فيها حوالى ٥ ـ ١٠ ٪ ـ وعلى النقيض من ذلك فإن أملاح النحاس الكلوروفيلينية يمكن الحصول عليها إما فى صورة سائلة أو مسحوق. توجد درجات متعددة من المنتج المسحوق تحتوى على كميات مختلفة من الصبغة تتراوح بين ١٠ ـ ١٠٠ ٪ ـ وتوجد صورة أخرى من الاستعمال الشائع هى محاليل قلوية تحتوى على ١٠ ٪ كلوروفيلين. كما توجد صور أخرى للاستعمالات المختلفة قابلة للذوبان وثابتة فى ظروف حامضية.

*** العوامل التى تؤثر على الثبات:**

فيما يختص بدرجة pH فإن معظم أنواع اليخضور ثابتة فى الوسط القلوى وتتحلمأ فى وجود أحماض مخففة فاقدة لألوانها بسرعة ويترسب نحاس الكلوروفيلينات ـ غير أن هذا المركب النحاسى ثابت مع الحرارة ولكنه يفقد اللون بسبب الضوء.

*** الاستعمال:**

لاتلون الأطعمة ـ عادة باللون الأخضر ويقتصر ذلك أساسا على الحلويات

السكرية المنكهة بالليمون والمثلوجات المنكهة بالفستق ـ والكمية المستعملة فى هذه الحالات ٣٠ ـ ٥٠/ج.م. (نحاس كلوروفيلين) وفى حالة منتجات الحلويات السكرية الصافية (الرائقة) ٥٠ ـ ١٠٠/ج.م. للمثلوجات وتضفى أملاح النحاس هذه لون النعناع الأخضر (أزرق مخضر) لمعظم الأطعمة لذا كان من الضرورى تعديل درجة اللون بإضافة لون أصفر للحصول على اللون الأصفر المخضر المطلوب. وإضافة لون برتقالى ينتج عنه لون بنى ـ لذا يضاف لون أصفر والأفضل أخضر مصفر ـ وفى هذه الحالة يضاف الكركومين. وعادة ما يضاف إليه المركب النحاسى السابق ذكره بجرعه مقدارها ($\frac{1}{٢}$) مقداره المعتاد.

كما أنه من ضمن استعمالات اليخضور فى أطباق الخيار للزينة والحلويات المختلطة وبعض أنواع الجبن لإكسابها لونا ـ (يشكل عروق خضراء) أو بكميات أقل من ١/ج م فى حالة الجبن الطرى لجعله أبيض اللون.

* **الكاروتينويدات:**

تنتج الطبيعة كل ثانية ٣,٥ طن كاروتينات وأمكن تعريف ٤٠٠ نوع منها ـ والكثير منها يوجد فى أغذيتنا ـ لوتين ـ فى جميع الأوراق الخضراء، بيتاكاروتين المكون الأساسى لفيتامين (أ).

(أ) ومن أمثلتها: بكسين ـ لوتين ـ مستخلص الفلفل الأحمر ـ الكروسين (من الزعفران. ويذوب اللوتين فى الزيت وهو يحضر إما كمنتج ثانوى مع اليخضور أو يستخلص من نبات القطيفة Tagetes ـ وأهم استعمال له فى تعزيز محتوى الزانثوفيل فى علف الدواجن ـ بينما استعماله فى أغذية الإنسان محدود للغاية ـ ويعتبر كل من الأناتو والكركم من المصادر ذات الكفاءة الفاعلية الأكثر اقتصاديا من حيث الألوان الطبيعية الصفراء البرتقالية ـ ويستعمل اللوتين فقط عندما يكون استعمال الكركم محدودا بحساسية للضوء، ويستعمل تجاريا فى بعض

المشروبات الخفيفة المعكرة (المعتمة) ذات النكهة الليمونية، وفى بعض الحلويات المسكرة ومستخلصات المواد التى تضاف للسلاطة ـ وتستهلك أوروبا من اللوتين كمادة مضافة ملونة أقل من (١٠٠٠) كجم (ألف) سنويا فى الأغذية. والمركز المستخلص منه يحتوى على ٥ ـ ١٢ ٪ لوتين. ويمكن إذابته فى زيت الموالح أو أى زيت نباتى.

• بيتاكاروتين:

يذوب فى الزيت ويحصل عليه من نبات الجزر ومن الطحالب. من الوجهة العملية فإن معظم مايستعمل منه كملون طبيعى ماهو إلا صورة لمنتج شبه طبيعى Matural idendical الذى يحضر تشييديا والمنتج الطبيعى بالغ التكلفة للاستعمال وأساسا يستعمل فى الأغذية الطبية كغذاء إضافى. ويكثر استعمال المركب المشابه الطبيعى فى المشروبات الخفيفة وصناعة الألبان. ويحصل على المركب الطبيعى بتركيز ٢٠ ـ ٣٠٪ محلولا فى زيت نباتى كمستحلب ـ فى صورة مذابة فى الماء كما توجد مستحضرات منه على شكل مسحوق. والمنتج الطبيعى المستعمل فى أوروبا لايتعدى ٥٠٠ كجم فى السنة. وتوجد مشروعات اقتصادية لإنتاج أكثر كفاءة وذلك من مستخلصات المنتج الطبيعى من الطحالب (لاتزال تحت الاجراء) ـ وعند نجاحها يحتمل أن ينخفض سعره كثيرا على الأخص من طحلب Dunaliella ومن أهم مصادر الكاروتينات مستخلص الفلفل الأحمر الذى يزرع بكثرة كخضار للحشو أو التخليل وتوجد منه عدة أصناف زراعية تجارية يتراوح اللون فيها من الأخضر إلى الأصفر ثم الأحمر، ويحصل على مستخلص الفلفل فى صورة راتنج يحتوى على النكهه واللون معا (راجع فيما بعد تحت عنوان الفلفل الأحمر). وأهم مكونات اللون فى الفلفل مركبات كبسانتين وكبساروبين وبيتاكاروتين وهى المسئولة عن اللون البرتقالى الأحمر. ويحصل على المستخلص فى

صورة ذائبة فى زيت. ويمكن الحصول عليه مذابا فى الماء بإضافة بولى سوربيت polysorbate ـ كما أنه يمكن تحضير مستحلب باستعمال الصمغ العربى والكمية التى تصنع من الفلفل فى أوروبا كتابل تبلغ ٤٠٠ طن سنويا يستعمل معظمها للتتبيل فى اللحم والحساء والصلصة والقليل منه يستعمل للتلوين.

*** الكروسين:**

كاروتينويد يذاب فى الماء أصفر اللون ـ يوجد فى الزعفران وياسمين جنوب افريقيا وهو المتسبب فى لون أكلة paella وفى أرز الزعفران. وحاليا غير مسموح به كملون غذائى فى دول اتحاد أوروبا بخلاف بلاد الشرق. وسبب عدم استعمال الزعفران هو النكهة الظاهرة وسعره المرتفع.

*** تعليق ختامى:**

إن البهجة والسرور اللتين نستمتع بها فى منظر الوجبه الغذائية سببها اللون. ووجباتنا تحتوى على مدى من الألوان الطبيعية (يخضور ـ كاروتين ـ انثوسيانين.. الخ). التى تستهلكها فعلا فى صناعة الأغذية كل يوم تقريبا ولكى نجعل هذه الوجبات ـ الملونة طبيعيا ـ وأكثر جاذبية وقبولا لونيا فإن فن تلوين الأغذية يدعونا إلى استعمال هذه الملونات ـ وقد أصبح استعمال هذه الملونات أكثر شيوعا ـ وأهمها:

١ ـ الاناتو. ٢ ـ الانثوسيانين.

٣ ـ البنجر. ٤ ـ الكوشينيال.

٥ ـ الكركم.

وهذه جميعها تكون ٩٠٪ من مستخلصات الألوان الطبيعية، ومن المعروف أن كل لون يوجد فى صور عديدة. واختيار الصورة المطلوبة للتلوين يخضع لاعتبارات. وليس من المحتمل فى المستقبل إضافة ألوان تشييدية جديدة لما هو مسموح به منها

حاليا، وذلك بسبب اختبارات السميه ذات التكلفة العالية. وكذلك عزوف كثير من الناس عن استعمال المشيدات.

ويهدف التطور فى المستقبل إلى إنتاج صور أكثر ثباتا مع العوامل المختلفة التى تؤثر على ثباتها (فإذا علمنا أن الألوان الطبيعية توجد فى الخلايا الحية ـ وهى سليمة ـ لعدة أسابيع دون أن تتحلل حتى وهى معرضة للشمس فى النبات والحيوان فإنه يوجد أمام الباحث ميدان واسع للبحث فى صور جديدة ثابتة.

* * *

اليخضـــور

* أنواع اليخضور ومشتقاتها:

تمثل اليخضورات طائفة من طوائف الصبغات النباتية التى توجد فى أجهزة التشييد الضوئى لجميع النباتات الحية. بما فيها قبيلة الطحالب وبعض أنواع البكتريا التى لها جهاز تشييد ضوئى. وجود أو غياب اليخضور يعتبر مؤشراً حساساً على أن الكائن الحى بصحة جيدة، وكذلك دليّل على النضج فى الفاكهة والخضراوات وكذلك نضارة المحصودات. واليخضور كدليل على الإنضاج يمكن أن يكون مفهوما. ولكنه قد يكون مضللا فى حالة النضارة (الحالة الطازجة) بمجرد حصاد النبات فإن اليخضور يبدأ فى التعرض للتحلل ـ أحيانا خلال ساعات أو فى عدة أسابيع فى بعض الأنواع.

إن الرغبة فى تعديل أو تحوير الأطعمة للحفاظ على لون المحاصيل حديثة الحصاد أمر مفهوم ـ الأمر الذى نتج عنه منذ سنوات طويلة عملية إضافة صبغات طبيعية أو مواد غير عضوية (أملاح معادن). وفى السنوات الأخيرة إضافة صبغات تشييدية.

واليخضور هو الصبغة الطبيعية الوحيدة التى توجد بكميات وفيرة تزيد عن الحاجة إليها ـ ومع ذلك فإن خاصية عدم الثبات المتأصلة inherent فيه الملازمة له عند عزله تمثل عائقا فى عدم استعماله على نطاق واسع فى تلوين الأغذية. وظاهرة عدم الثبات أو الانحلال فى اليخضور عملية طبيعية تشاهد فى ظاهرة تساقط الأوراق أو فى نضج الفاكهة ـ قد يتصور المرء ملايين الأطنان من اليخضور التى يمكن أن تتراكم

كل سنة فى الأرض والمحيطات إذا لم يحدث هذا التحلل فى اليخضور وتأثير ذلك فى مايترتب من مشاكل بيئية.

على مدى التاريخ الطويل لاعتماد الانسان والحيوان فى غذائهما على اليخضور أو على نواتج تحلله الطبيعية فإنه من العسير وجود دليل مايفرض أن هذه الطائفة من الصبغات الطبيعية تحت اى ظرف لها ضرر من تناولها أو هضمها ولو على الأقل فى أكلات العشب ذات الحالة الصحية الجيدة والآثار العكسية القليلة التى أمكن تسجيلها لليخضور المهضوم نابعة من الحيوانات المريضة أصلا أو بها خلل فى العوامل الوراثية مثل ظاهرة المهق albinism وإذا قارن المرء استعمال اليخضور فى تلوين الأطعمة بغيره من الصبغات الأخرى الطبيعية مثل الكاروتينويدات ذات اللون الأحمر والأصفر أو تلك التى تذوب فى الماء مثل الانثوسيانينات فإن مساهمة اليخضور فى هذه الصناعة تأتى فى آخر القائمة نسبيا.

*** وظائف اليخضور:**

توجد مجموعات مختلفة من اليخضورات فى البلاستيدات فى النبات السليم الصحى قريبة من حيث البناء الكيماوى فى احتوائها على أنواع معينة من البروتينات وعديدة البيتيدات polypeptides مغمورة فى وسط غير محب للماء فى الأغشية الدهنية للبلاستيدات (الثايلكويدات). واليخضور لايذوب فى الماء ولكنه يذوب فى الدهون حيث أنه يوجد فى الخلية النباتية فى وسط دهنى.

*** البناء الكيماوى اليخضور:**

يتكون جزئ اليخضور من حامل لونى مختزل (porphyrin) بورفيرين مع مركب ببتيدى عديم اللون يحتوى على ٢٠ ذرة كربون (الفيتول phytol) فى سلسلة جانبية (شكل ٢٣) والتركيب الالكترونى لعنصر المغنسيوم يؤهله للاتحاد مع جزئ اليخضور. يوجد اليخضور فى البلاستيده متحدا مع البروتين معقد عديد الببتيد -poly (peptide فى اتحاد متين. وهذا البروتين يتحد مع عدة أنواع من الكاروتينويدات والزانثوفيل حسب نوعية الكائن الحى. كذلك ترتبط هذه البروتينات مع مجموعة من

Vn = CH CH$_3$, Me = CH$_3$, Et =CH$_3$ CH

شكل ٢٣ : يخضور ـ أ ـ

الجزيئات الغير محبه للماء تسمى توكوفيرولات Tocopherol (فيتامين هـ (E) المعروف فى الوجبات الغذائية للإنسان. وتعمل الكاروتينويدات على كبح جماع طاقة التهيج الزائد فى جزئ اليخضور فى عملية التشييد الضوئى، كما أنها تعمل كعامل اقتناص (أو عامل مانع للأكسدة) لعنصر (O_2) فى شقة الفعال. وتقوم التوكوفيرولات (quinon أو tocophenyl) باستبعاد الشق الوحيد لعنصر singlet (O_2)وبذا تعمل كمصيدة نهائية لعديد من الشقاق radicals الهدامة وكذلك لبيروكسيدات الدهون.

وفى الحقيقة فإن التوكوفيرولات تعمل على الحيلولة دون أن يصبح وسط الدهون غير المشبعة لليخضور بيروكسيدى أو مزنخ rancid وشق (O_2) والصور ذات الكفاءة العالية فى الطاقة لهذا الغاز عبارة عن نواتج جانبية لاغنى عنها فى عملية التشييد الضوئى نابعه لحد ما من التحلل الضوئى للماء. وهذه الشقاق لها القدرة على أكسدة أو اتلاف (إزالة اللون) فى تفاعل غير عكسى أو مايطلق عليه قصر اللون الضوئى أو الأكسدة الضوئية.

وفى الخلية الحيه الصحية فإن هذه العملية محكومة للغاية القصوى والتلف الذى يحدث بسببها إنما يحدث فى النباتات المتقدمة فى العمر أو فى تلك التى تكون واقعة تحت ضغوط بيئية أو فى النباتات المتوعكه. وليس من المستغرب أنه عندما يستخلص جزئ نشط ضوئيا مثل جزئ اليخضور من النباتات ويصبح معزولا من شقه الملازم له (وهو singlet O_2) أو المانع للأكسدة فإن الصبغة تصبح غير ثابتة وسرعان مايعتربها التلف إذا تعرضت للهواء.

إن التطور الذى حدث منذ مئات الملايين من السنوات فى التشييد الحيوى لصبغة اليخضور ليست مستغربة عليها فى أن يجد المرء بعض التحورات العرضية ـ مثال ذلك إذا حل عنصر الكوبلت بدلا من الحديد أو المغنسيوم فى نظام مخلبى مع البورفيرين المعين فإن الناتج النهائى يصبح كوبالامين cobalamin وهو المجموعة الإضافية فى فيتامين B_{12}- (prosthetic) ـ وهذه المركبات تشيدها فقط بعض أنواع البكتريا المعينة غير الهوائية ـ ويوجد بورفيرين الزنك فى كثير من فصائل الطيور ويكون التصبغ الأزرق الباهت فى قشر البيض. والأكثر غرابة وجود بورفيرين النحاس الطبيعى ـ وبصفه خاصة اللون الأرجوانى البنى فى ريش بعض الطيور الاستوائية. وتوجد أنواع من البورفين غير شائعة ـ عبارة عن هيم مستبدل فيه عنصر الفاناديوم vanadiam فى بعض الطحالب البنية. وأهم نواتج التشييد الحيوى فى البورفيرين توجد فى نطاق ضيق فى الصبغات الهامة لبعض العمليات مثل نقل (O_2) فى اليحمور ونقل الالكترونات فى السيتركووم. هدم شق (O_2)وعملية التشييد الضوئى ـ كل هذه النواتج النهائية ذات ألوان عالية تتراوح مابين الأرجوانى الأزرق (طيور) إلى الأحمر والموف mouve فى صبغات اليحمور إلى الأخضر والأخضر والأزرق فى اليخضورات.

*** أنواع اليخضور الطبيعية:**

تحتوى جميع النباتات الأرضية (ابتداء من الموس moss حتى النباتات الزهرية) على يخضور أ ، ب ـ بالإضافة إلى بكتريا التشييد الضوئى prochlorophyta (ربما يكون جنس بكتريا prochloron ـ ذو علاقة تطورية بمنشأ البلاستيدات الخضراء فى

النباتات الراقية ويوجد يخضور حـ، د، هـ ـ فى الطحالب والأعشاب البحرية البنية والحمراء، وكذلك الطحالب وحيدة الخلية التى تمثلها العوالق النباتية planktons فى المحيطات، وكذلك بكتريا التشييد الضوئى ـ الزرقاء الخضراء cyanophyta (جدول رقم ٩).

جدول رقم (٩) انتشار اليخضورات ويخضورات البكتريا الطبيعية

اليخضور/ اليخضور البكتيرى	الكائـــــــن
يحضـــــــــور أ	جميع الكائنات التى تنتج الاكسجين وتشيد ضوئيا وتشمل النباتات الراقية وجميع الطحالب والبكتريا التى تشيد ضوئيا وتشمل سيانوفيتا وبروكلوروفيتا.
ب	النباتات الراقية، طحالب الكلورفيتا، ايجلينوفيتا والبروكلوروفيتا البكتيريه.
جـ	الطحالب الفيوفيتيه (طحالب بنيه) وبيروفيتا (دينوفلاجيلات) باسيلاريوفيتا (دياتومس) كريسوفيتا، برازينوفيتا ـ كربتوفيتا.
د	فى بعض رودوفيتا (طحالب حمراء وكريسوفيتا).
هـ	عرفت فى الطحالب الكسانتوفيتا.
اليخضور البكتيرى	
أ، ب	بكتريا الأرجوانية تشمل كروماتياسى وورود وسبرbليسى.
جـ، د، هـ	البكتريا الكبريتيه/ وتشمل الكلوروبيسى الخضراء والبنية وكلوروفلكبيسى.

* التحلل البيولوجى لليخضور:

على الرغم مما يكاد يكون مقرراً عن ثبات اليخضور النسبى فى الأنسجة الصحية فإنه لايزال معرضا إلى تحول طبيعى شاملا عملية الهدم والبناء المتعاقبة غالباً طول فترة حياة النبات الحى ـ ونسبة الهدم ـ التحلل ـ تكون أسرع فى الأطوار الأولى للإخضرار فى البادرات، وكذلك فى أواخر عمر النبات أثناء ظاهرة سقوط الأوراق

ونضج الثمار ـ وهذه العمليات التى تشمل ضياع اليخضور تكون طبيعية محسوسة فى الوسط الذى توجد فيه الصبغات، وهذه التغييرات تشمل تغير فى سيولة غشاء الثايلكويد ـ وتبدأ عملية فوق الأكسدة peroxidation فى بروتينات اغشية الثايلكويد غالباً ما تكون نتيجة زيادة نشاط (O_2) النشط.

وبقدر الدور الذى يلعبه اليخضور فى عملية التشييد الضوئى للصبغة يكون أيضا قدر دوره فى هدمه ولاتزال معلوماتنا عن سير هذا التحلل ناقصة ـ وكذلك ـ بل أكثر نقصانا ـ معلوماتنا عن الآلية التى يتحول فيها من مركب ثابت أخضر إلى مركب عديم اللون وغالبا خلال ساعات قليلة أو حتى أيام قليلة.

والمراحل التى يتم فيها الهدم عادة ما تكون أقصر عن مدة التشييد فمثلا فى المناطق المعتدلة الشمالية يتم تكوين الأوراق فى الأشجار المتساقطة الأوراق خلال فترة عدة أيام بل ربما أسابيع ـ وقد تحمل هذه الأشجار أوراقها الخضراء لمدة خمسة شهور يتم خلالها تحول اليخضور ببطء ولكن فى شهر أكتوبر المبكر فإن معظم اليخضور ـ إن لم يكن جميعه يهدم بسرعة خلال بضعة أيام.

إن طبيعة النواتج النهائية عديمة اللون غير واضحة حتى الآن فى الأنظمة المائية. وتحت ظروف نقص (O_2) فإن اختفاء اليخضور يكون ببطء بدرجة ملحوظة. ولكن أحيانا يمكن تحديد هذه النواتج ـ غالباً ـ فيوفيتين بكميات كبيرة.

*** مشتقات اليخضور الطبيعية وبعض الغير طبيعية:**

على الرغم من سرعة تحلل اليخضور فى ظاهرة تساقط الأوراق ونضج الثمار فإن نواتج الهدم التى تحدث طبيعيا بخلاف تلك التى تحدث عرضا أثناء الصناعة يمكن الكشف عنها أحيانا فى ظروف معينة ـ فمثلا عند تحول الحشيش إلى تبن فإنه سرعان ما يتحول إلى اللون الأزرق الرمادى الخاص بمركب فيوفيتين ـ والكائنات التى ترعى على الطحالب المحتوية على يخضور فى المحيطات تنتج مركبات تسمى فيوفوربيدات phyophorbides التى يمكن الكشف عنها فى غائط الحيوان الراعى.

بعض هذه المركبات تبقى مدة طويلة حيث أنها تغور إلى قاع المحيطات وبمضى الوقت تساهم فى زيادة تراكمات المحيطات من مشتقات اليخضور التى تشاهد فى أنواع البورفيرينات الجيولوجية والبترولية والفحم التى تكونت منذ أماد سحيقة. فى التجارب المعملية إذا أضيف حامض ضعيف إلى اليخضور يخرج عنصر المغنسيوم ويتكون فيوفيتين phaeophytin ـ أما فى الطبيعة فقد يكون للنشاط الأنزيمى دخل فى استبعاد المغنسيوم من جزئ اليخضور مثل أنزيم الكلورفيليز الذى يعمل على انشطار استر الفينول مكونا كلوروفيليد chlorophyllid وهو المادة الأولى فى كثير من ملونات اليخضور المستعمل فى تلوين الأغذية. معظم الإنتاج العالمى من اليخضور يتم استغلاله عن طريق الرعى وتمر خلال الأمعاء فى الحيوان ـ بينما فى المحيطات ينتج عن الرعى مركبات فيوفوربيدات ولو أن المنتج النهائى الأساسى فيما يبدو قد يكون مركبا غير معروف عديم اللون.

عندما ترعى آكلات العشب الأرضية (التى تعيش فى البر) التى تتغذى على الحشائش الخضراء يوجد من بينها من يفرز اليخضور مثل الذى تأكله فى صورة مشتقات بورفيرين نباتى plant porphyrin (وهو مركب منزوع منه مجموعة الكربوكسيل) فى صورة لجنايت lignite (فحم ـ زيت ـ بيتومين) إذا توفرت لها الشروط المناسبة. وتحل بعض العناصر مثل النيكل محل المغنسيوم مكونا مركبا مخلبيا مع البورفيرين ـ ويمكن أن يوجد الفيوفوربيد نفسه فى صورة صبغة خالية من المغنسيوم فى زيت حيث يمكن أن يستعمل فى الأغذية. وعند إضافة حامض فى وجود خلات النحاس أو أى أملاح أخرى ينتج مركب نحاسى فيوفوربيد النحاس يمكن إذابته فى الزيت. وتوجد مركبات أخرى عديدة تتبع البورفيرين-(Cu- phaeo- phorbides) يمكن تعريفها على أنها di (de) hydrorhodochlorins وهذا المخلوط إذا عومل بالأحماض تنتج أملاح صوديوم وبوتاسيوم أو مركبات نحاس-cu rhodochlorines.

* **مشتقات اليخضور المستعملة فى التلوين:**

معظم اليخضورات المستعملة فى تلوين الأغذية مصدرها البرسيم ونبات الحريق أو الحشائش. فى اليابان أمكن استغلال غائط دودة الحرير للحصول على يخضور بجانب صبغات أخرى.

ويتوقف استعمال أى مصدر نباتى لليخضور أو اختياره على عدة عوامل ـ منها سهولة الحصول عليه (وقت الحصاد) وسهولة الاستخلاص وكذلك فوائد استعمالات مشتقاتها. وقيمة الفضلات (المتبقى) كنواتج ثانوية واستعمالها علفا للحيوان. فى المناطق المعتدلة المناخ فإن إمداد المصنع بالمواد الخام محدود لفترة أسابيع فى العام فقط ـ فيما عدا فترة الصيف. على النقيض من ذلك فإن تشييد اليخضورات فى المحيطات أفضل ـ خاصة فى العوالق والطحالب وحيدة الخلية ـ وقد يكون ذلك معظم العام.

* **التقديرات التى تمت لمعرفة الانتاج العالمى من اليخضور** (جدول ١٠)

جدول (١٠) : التقديرات العالمية لانتاج اليخضور فى العام

البيئـــــــة	طـــــن x ١٠^٨
أرضــــى	٢,٩٢
مائــــى	٨,٦٣
المجمــوع	١١,٥٥

تبلغ كمية اليخضور المنتج سنويا ـ فى العالم ـ فى الأوساط المائية ـ على الأخص البحار ٧٥٪ من المجموع الكلى لليخضور الناتج وتبلغ هذه الكمية ١١X١٥^٨ طن مقارنة بكمية الكاروتينويدات التى تبلغ ١X١٠^٨ (تتكون الكاروتينويدات بمقدار ١٠٠ مليون طن فى السنة بواقع ٣,٥ طن / ثانية وتبلغ النسبة بين كل من اليخضور وكاروتينويدات النبات (مقدره بالوزن) ١:٥ ـ وهذا يعنى كمية من

الكاروتينويدات الطبيعية على المستوى العالمى مقدارها ٢x١٠^٨ طن سنويا والجزء الأكبر لكل من اليخضور والكاروتينويدات الذى يبلغ ٩٩٪ يتحلل خلال أيام من موت العضو الحى.

والكمية الضئيلة للآثار المتبقية التى يمكن استغلالها فى الرواسب الجيولوجية ـ تعتبر جزءا بسيطا ـ فى ازدياد من المجموع الكلى لها. أما فيما يتعلق بإنتاج الصبغات فى النباتات الحية فتوجد زيادة مفرطه فى كل من اليخضور والكاروتينويدات. إن الموارد سواء كانت بحرية أ. أرضية المصدر فإنها تتجدد من تلقاء نفسها وبلغة قيمتها الاقتصادية فإنها بالكاد تكون قد استغلت.

بدائل يخضور أ أن النصيب الأكبر من اليخضور المستغلة صناعيا مصدرها يخضور: (أ) وهذا المنتج الطبيعى يعتبر الصورة الأساسية (إن لم تكن الوحيدة) لجميع اليخضور الموجود فى الأحياء التى تجرى فيها عملية التشييد الضوئى ـ وحوالى ٢٠ ـ ٣٠٪ من ملونات اليخضور مصدرها يخضور. (ب) وقد أمكن تصنيف عدد ١٠ (عشرة) أنواع من اليخضورات ومن بينها يخضور البكتريا bacter-iochlorophyll فى الأنظمة البيولوجية ـ وكل منها له لونه الخاص الذى يميزه عن غيره. وإذا أمكن الوصول إلى طرق مناسبة للعزل والاستخلاص لاستغلال مايمكن أن تمدنا به الطحالب من أنواع اليخضور فإنه يصبح فى الامكان تحضير عديد من اليخضورات ذات ألوان تمتد من الأصفر إلى الأخضر. ويمكن الوصول بمشتقاتها إلى ألوان برتقالية وتحت ظروف قوية حتى إلى اللون الأحمر.

يوجد عدد ٢ (اثنين) صبغة مشيدة ضوئيا ذات لون برتقالى وأزرق قريبة الصلة النباتية لليخضورات. كذلك يوجد بين الطحالب Cryptophyta, Rhodophyta بالإضافة إلى بكتريا التشييد الضوئى Cyanophyta أفراد تنتج كميات كبيرة من مواد شديدة اللون phycobilins وهذه المركبات التى تتبع مجموعة الترابيرولات المستقيمة ليست مشتقة من اليخضور وإنما من بروتوهيم protohaem وتنتمى إلى صبغة

صفراء الثدييات bilirubin ـ وتوجد هذه الفيكوبيلينات بصورة ثابتة للغاية فى الخلايا الحية متحدة مع أنواع معينه من البروتينات ـ وعند انشطارها من البروتينات فإنها تنتج صبغات ارثروبيلينات erythrobilins ذات لون برتقالى أحمر وسيانوبيلين أزرق -cya nobilin ويوجد منها عدة أشكال مختلفة وهى ذات أهمية حيث أنها تذوب فى المـاء ـ وذات ثبات نسبى ويوجد بخلايا الطحالب تركيزات عالية من هذه الصبغات وأكثر من ٢٠٪ من الوزن الجاف يتكون من هذه الفيكوبيلينات بالإضافة إلى البروتينات المتحدة معها.

• الاستخلاص والعزل والاشتقاق:

لاتجرى عمليات استخلاص اليخضورات ـ عادة ـ من النباتات حديثة الحصاد ولكنها تستخلص من أكوام الحصاد التى سبق تجفيفها تجفيفا طبيعيا فى الشمس أو تجفف سريعا صناعيا. ويمكن الاستفادة من طرف التجفيف المختلفة فى المراجع المناسبة ـ وذلك فى درجات حرارة مناسبة لكل مادة نباتية ويتوقف مجموع المتحصل عليه من صبغات النباتات المجففة حسب النوع ويمكن تجهيزها فى صورة أقراص أو مسحوق ـ وحسب مدة ودرجة التجفيف وطول مدة التخزين.

وتؤدى عملية التجفيف عادة إلى تكوين يخضور متحلل أو مايطلق عليه (يخضور محول) ـ ووجدان التسخين على درجة ٧٠°م لمدة ٥ دقائق ينتج عنه على الأقل عدد ٦ مشتقات وبها كميات كبيرة من منتجات انحلاليه بدون لون ـ كذلك تكونت منتجات مختلفة من (pH) وكانت هذه متوقفه على وجود (O_2).

• عملية الاستخلاص:

تجرى بصورة مبدئية تحت شروط فى غاية التعقيد باستعمال مذيبات مائية مثل الاسيتون أو الهيدروكربونات الكلورية chloronated hydrocrbons يعقبها غسيل ثم تركيز ثم استعادة المذيب. ويلاحظ أن نسبة المذيب المستعمل إلى المادة الخضراء من العوامل الأساسية الحساسة أثناء الاستخلاص الصناعى.

كما أن وجود الأنزيمات يعتبر عاملا هاما فى نوعية وكمية المركبات المحوله. وجد أن مجموع المتحصل عليه من اليخضور والمشتقات الخضراء الأخرى قد لاتتعدى ٢٠٪ ويلاحظ أثناء عملية الاستخلاص وجود مواد أخرى مثل الراتنجات والشموع والدهون التى يمكن التخلص منها بالطرق المألوفة فى المعامل. (يلى ذلك عملية التقنين بالطرق المألوفة) بالإضافة إلى ذلك يمكن تحضير مشتقات اليخضور النحاسية التى تذوب فى الزيوت أو فى الماء مع ملاحظة سعر التكلفة للعملية والغرض من استعمال المنتج لعملية معينة.

ويمكن تحضير مشتقات تذوب فى الماء بإجراء عملية التصبن للمادة الخام المحتوية على كثير من المواد المختلفة الناتجة من تحلل اليخضور والفيوفيتينات بما يسمح بإحلال كل من عنصرى البوتاسيوم والصوديوم محل مجموعة الفيتيل phytyl الطاردة للماء.

ويجدر بنا أن نذكر أن المنتجات التى تباع فى الأسواق تحت اسم كلوروفيلينات عبارة عن أملاح مشتقة تذوب فى الماء ناتجة من كل من فيوفوربيد يخضور أ، ب أو من يخضور أ، ب بعد نزع عنصر المغنسيوم منهما.

*** ثبات اليخضور ومشتقاته:**

إن الحاجة إلى صبغة خضراء من مصدر طبيعى لاتختلف كثيراً عن عينه من يخضور حقيقة authentic ولكنها بالضرورة محورة التركيب لتكوين صبغة ثابتة عند عزلها وهذه الحاجة هى السبب فى الحصول على معظم مشتقات اليخضور المطلوبة للصناعة ـ وهذا الثبات أمكن الوصول إليه بالإبقاء على عنصر النحاس وليس المغنسيوم فى الصبغة الحالية من المعدن. أن المشتقات ذات النحاس المستعاض لاتستجيب نسبيا للضوء ومرجع ذلك إلى التركيب الالكترونى لأيون النحاس ـ كما أنها لاتتحلل بسهولة بالأحماض المعدنية. وعلى النقيض من ذلك فإن مشتقات عنصر المغنسيوم المخلبية النقية المعزولة تكون عرضة للتحلل وغير ثابتة ـ حتى

المشتقات الخالية من المعادن مثل الفيوفيتين والفيوفوربيد ـ بسبب تركيبها الكيماوى تميل للأكسدة ـ خاصة عندما تتعرض للضوء. وقد يكون من المرغوب فيه (ولو من وجهة نظر تعليمات الألوان الغذائية) إمكانية الحصول على عينة حقيقية -autheu tic من يخضورات طبيعية ذات مغنسيوم مخلبى.

وهذه الصبغات بطبيعتها غير ثابتة وتكتسب درجة ثبات قصيرة المدى ولكن بشرطان ان تكون PH أكثر من ـ ٧ ـ وتحت ظروف نقص (O_2) وعدم وجود ضوء. ومع ذلك يتوقع المرء حدوث هدم حتى مستوى الفيوفيتين فى وجود (O_2) الذى يسرع الهدم.

• اقتصاديات مشتقات اليخضور:

تختلف قيمة تقديرات الإنتاج العالمى لملونات الأطعمة ـ فقد قدرت عام ١٩٨٥ بمقدار ١٥٠ ـ ٣٥٠ مليون دولار أمريكى بزيادة سنوية قدرها ١٠ ٪ بعض التقديرات تقترح ان ١٠ ـ ٢٠ ٪ تذهب إلى السوق من الألوان الطبيعية ـ وهذا يعادل ـ باحتراس ـ ٤٠ ـ ٥٠ مليون دولار حسب أسعار ١٩٩١ . وهذه القيمة تشمل الكاروتينويدات التى تعتبر من أهم الملونات الطبيعية والانثوسيانينات والبيتالينات بالإضافة إلى اليخضور. وتبلغ مبيعات مشتقات اليخضور (١٩٩١) ١٥ مليون دولار. وهذا يشمل ملونات الأطعمة والصيدلانيات والمجملات. وأهم مايحتاجه السوق من المشتقات الذائبة فى الماء ولحد ما ـ بصفة خاصة ـ المنتجات الذائبة فى الزيت (أسعارها أعلا) وتستعمل ٧٥ ٪ من هذه المشتقات ملونات طبيعية للأغذية والمشروبات ومنتجات الألبان والزيوت النباتية والحساء واللبان (لعك) والحلويات السكرية. وحوالى ٢٠ ٪ على الأقل فى أوروبا من الإنتاج الصناعى يستعمل فى مواد التجميل ومستحضرات التواليت والحمامات الشعبية والصابون ومحاليل غسيل الشعر ومعجون الأسنان وغسول الفم وأحواض السباحة. وعلاج سقوط الشعر ومزيل العرق والضمادات الجراحية.

* **ملحوظة:**

إذا أردنا أن نلخص هذا فى أى وجهة ما ـ فإنه إذا فرضنا أن مبلغ ١٥ مليون دولار يعتبر تقديرا لقيمة ملونات اليخضور فما هو مدى مقارنة هذا الرقم مع مدخل آخر من اقتصاديات اليخضور؟ ففى سنة من السنوات فى مستهل شهر أكتوبر فى بعض ولايات أمريكا تسبب هدم اليخضور فى أوراق الشجرَ فى مشكلة سياحية ـ على سبيل المثال فى ولاية هامبيشر Hampshire كان تقدير هذه الخسارة السياحية بما يعادل ٣٥٠ مليون دولار (١٩٩٠). إن على صناعة اليخضور أن تبادر باللحاق بالسوق قبل تلون أوراق الخريف.

نظرة مستقبلية

هناك عدة ـ اعتبارات (منظورات) يمكن ذكرها.

*** المنظور الأول:**

إن التطور السريع الذى حدث فى علم بيولوجيا الجزيئات ـ خاصة الهندسة الوراثية ـ أدى إلى تعريف وعزل مورثات (جينات) يمكن استغلالها ـ ففيما يختص بتحلل وهدم اليخضور يوجد مورث أمكن التعرف عليه يتحكم فى إحدى الخطوات المبكرة لهدم اليخضور فى النبات الحى ـ هذا المورث أمكن تعريفه جزئياً فى (حشيشة) نبات Festuca pratens التى تحتوى على طفرة تنقصها القدرة على إظهار هذا المورث (جين خاص يحفز هدم الأوراق) ـ وكانت النتيجة إن هذه الطفرة تظل خضراء عند موتها ـ بمعنى أنها تحتفظ بخضرتها عقب هرمها (تساقطها) الطبيعى ـ فبينما يتحول النبات البرى إلى لون أصفر أثناء تساقط الأوراق ـ بما يشير إلى هدم اليخضور فإن هذه الطفرة تظل خضراء داكنة ـ وهذا أمر هام للعاملين بالمسطحات الخضراء والحدائق. وإذا أمكن نقل هذا الجين إلى نبات مثل الحريق أو أى نبات علف آخر يمكن استغلاله للحصول على يخضور بعد موت النبات طول العام مما يجعلنا نستغنى عن عمليات التجفيف وما يتبع ذلك من فقدان الصبغة.

*** المنظور الثانى:**

مستقبلى: العمل على كيفية تثبيت اليخضور الطبيعى المحتوى على عنصر المغنسيوم ـ هذا يقتضى إجراء دراسة بيوكيميائية فى تغليف جزئ اليخضور فى

وسط يمكنه التغلب على الأثر المدمر للصور الفعالة لغاز (O_2) هناك عدة طرق يمكن أن يسلكها المرء. قد يكون من أهمها هو استغلال بكتريا التشييد الضوئى. ويجب أن يكون معروفا أن الغرض من هذا المنظور هو الحصول على مركب ثابت فى وجود (O_2) والضوء والحموضة ومما يطمئن على تبنى هذا المنظور هو أن الثيلاكويد المعروفه فى البلاستبدات الخضراء تظل خضراء فى وجود الضوء والهواء عدة أيام بعد أن يكون اليخضور قد تم تحلله تماما (ذلك فى التجارب المعملية فى المذيبات العضوية).

*** المنظور الثالث:**

هو إمكانية استغلال أنواع أخرى من اليخضور خلاف يخضور (أ) خاصة عندما يوجد احتمال تحسين الثبات فمثلا من المعروف أن يخضور (حـ) له ثبات نسبى فى الأنظمة البيولوجية وحتى فى العوالق الحيوانية ويخضور (حـ) منتج موجود فى صناعة الالجينات من الطحالب البنية brown - sea - weeds ولكنه منتج مهمل ـ وتستطيع الصناعة استغلال هذا المنتج على نطاق واسع مستمر ـ من البحار والمحيطات ويخضور (حـ) على النقيض من غيره من الصبغات لايحدث فيه عملية استرة esterefication فى الموقع رقم (٧) فى الجزئ ودون اللجوء إلى تحورات خاصة فإن هذه الصبغة تذوب فى كحول الميثانول أو أى مذيبات بولارية polar أخرى مشابهة. وكبديل آخر ليخضور (حـ) هى العوالق النباتية ذات الخلية الواحدة (جدول رقم ـ ٩ ـ) التى تكون مصدرا مستمرا على نطاق واسع لمزارع اليخضور ـ أما من وجهة استعمال يخضور (حـ) فى الأغذية تذكر أن شعوب آسيا وأقوام بحرية أخرى ذات عادات بحرية يدخل فى غذائها هذا المركب. إن إنتاج واستعمال اليخضورات كملونات للأغذية ـ آخذ فى الازدياد وعلى الكيميائى والبيولوجى تحدى طرق هذا الباب.

إضافات تطبيقية

يحتوى اليخضور على عدة مواقع قابلة للتفاعل والذى يهمنا من حيث سناعة تلوين الأغذية هو مايحدث من تفاعلات فى هذا الصدد:

١ ـ تكوين الفيوفيتين : phaeophytin

فى هذا التفاعل تحل ذرتا هيدروجين محل عنصر المغنسيوم ـ وهو تفاعل غير عكسى $\text{chlorophyll} + 2H_2 \rightarrow \text{phaeophytin} + \text{mg}$ ـ لذا فإن اليخضور المستخلص إذا بقى مع الزمن فإنه يتأثر بفعل أى حامض ضعيف مثل حامض الكربونيك (من الجو أو الوسط المحيط) والفيوفيتين مركب ناتج تالى الحدوث post -mortam ولايوجد فى الأنسجة الحية ـ فمثلا نبات الاسفناخ (السبانخ) المحفوظ فى علب فى درجةpH ـ ٦,٢ ـ فإن الأحماض الطليقة تكون كافية فى درجة حرارة المعمل لكى تؤثر كلية على اليخضور وتحوله إلى فيوفيتين ـ ويلاحظ أن هذا التحول يمر بألوان مختلفة من الأخضر الزيتونى إلى البنى الزيتونى حسب كمية الفيوفيتين الناتجة.

كذلك بعض الخضراوات المجمدة عندما تسيل (تذوب ـ تسيح) ثم تطهى ينتج عنها تغيير فى اللون والرائحة والنكهة إذا كانت عملية السلق السابقة للتجميد لم تتم بصورة مرضية. لذا فإن المدى المتاح لتكوين الفيوفيتين يعتبر عاملا أساسيا فى تقييم عملية التصنيع وكذلك فى الرقابة أثناء التخزين.

٢ ـ تكوين الكلورفيليد : chlorophyllid

يحتوى الرمز الكيماوى لليخضور على سلسلة جانبية لحامض بروبيونيك propionic مكونا استر مع كحول الفيتول. وهذا الكحول هو المتسبب فى صعوبة وجود اليخضور فى صورة متبلورة وكذلك يضفى عليه خواص شبه شمعيه وخواص عدم الذوبان فى

المذيبات شديدة التأين. ويعمل انزيم الكلورفيليز على التحلل المائى للاستر حيث ينطلق الحامض أثناء التصنيع.

٣ ـ تغير لون اليخضور:

يتغير لون محاليل اليخضور مثلا إذا تعرضت للضوء فيما يعرف بالأكسدة الضوئية. وهذه ظاهرة كثيرا ما نشاهد فى الطبيعة. فمثلا عند تحول الحشائش إلى تبن فأثناء التجفيف نجد أن البلاستيدات المحتوية على الأصباغ تفقد مرونتها turgidity ـ وكذلك أغشيتها الواقية ـ وعموما فإن هذا التغيير فى لون اليخضور غير ذى موضوع فى مجال الأغذية المعلبة أو المجمدة أو حتى الأغذية الطازجة التى لايمكن تسويقها فى حالة ذبول ـ ولكن فى حالة ـ مثل ـ استعمال أوراق البقدونس المجففة التى تنثر على الأطباق أو الحساء (للتزيين) فمن الواجب العمل على أن تكون هذه الأوراق ذات لون أخضر فاتح.

ومثل هذه الأوراق المحفوظة فى أكياس سلوفين وتوضع تحت إضاءة كثيفة فى المتاجر فإن لونها عرضة لأن ينطفئ. لذا يفضل سرعة التخلص من هذه المنتجات أو حفظها فى أكياس معتمة.

٤ ـ المحافظة على اللون الأخضر:

يستحسن سلق المواد الغذائية فى محلول مخفف من هيدروكسيد الكالسيوم ـ والصوديوم. وهذه أفضل من إضافة بيكربونات الصوديوم للأغذية للحصول على اليخضور بعد التخلص من الكاروتين والزانثوفيل والفيوفيتينات فقد استعمل لهذا الغرض مع أوراق السبانخ التى تم سلقها ثم أضيف إليها فى خلاط iso - propanol ثم عزلت فى محلول مائى لمادة ديوكسان dioxan ـ وبعد مضى ساعة على درجة ٤٠°م أمكن ترسيب معقد اليخضور ـ ديوكسان ـ وباستعمال الطرد المركزى والترسيب أضيف مخلوط من isopropanol - dioxan ثم رسب مرة أخرى.

*** تنقية اليخضور:**

يمرر مستخلص الصبغة على عمود فصل لونى يحتوى على مواد ممتصة مثل أكسيد المغنسيوم أوجيل السلكا ثم الغسيل بالميثانول ـ ويفضل المواد الخاملة مثل السليلور أو مسحوق بولى ايثيلين polyethylene.

الهيمات والبيلينات

Haems, bilins

تعتبر هذه الصبغات من أكثر ماتشاهده العين فى الطبيعة وتشمل صورها اللون الأحمر الدموى إلى الأزرق (ازورى) السماوى فى الطحالب البحرية. ومن جمال ألوانها ارتباطها بالحياة والطبيعة وبالجمال وبالقبح وبالغنى والفقر وبالخير وبالشر وجميع الاضداد ومن اهتمام المرء بها تكومت لدينا حصيلة من المعلومات عن كيميائها وبيولوجيتها وخواصها ويوجد الآن حصيلة أخرى كبيرة من البيولوجيا الجزيئية.

ومع هذا الاهتمام التقنى والعلمى فإن مايخص فوائدها التجارية أو الصناعية يعتبر قليلا ـ نسبيا ـ هذا إضافة إلى قلة المعرفة لدرجة الارتباك فى تسميتها العلمية.

*** الهيم:**

يطلق مصطلح الهيم ـ عامة على مركب مخلبى حديدى لمركب التترابيرول بروتوبورفيرين ـ x ١ـ الحلقى ـ x ١ ـ tetrapyrol - protoporphorin وهى موجودة فى كل مكان فى الطبيعة. وتؤدى وظائف رئيسية مركزية فى تحولات الطاقة فى الخلية cellular - energy - transfer وفى عمليات الأيض فى جميع الأنواع المعروفة ـ ويؤهلها لذلك ارتباطها بالكثير من الابوبروتينات apoproteine وجميع هذه الهيموبروتينات المعقدة ذات ألوان قرمزى أو أحمر.

*** تركيب الهيمات**: (شكل رقم ٢٤)

يوضح تركيب الهيم والمركبات التى تسبق هذا التركيب النهائى ـ وهو لايختلف

أ = نواه البورفيرين

ب = بروتوبورفيرن

جـ = الهيم

شكل ٢٤ : الهيـــــم

عن اليخضور إلا فى عنصر الحديد وفى تكافؤات العنصرين ـ وتؤدى مركبات الهيموبروتين وظائفها فى الطبيعة فى صورة حديدوز (FeII). وقد توجد أيضا فى صورة حديديك (FeIII).

الهيمات فى الطبيعة

*** وظائفها وأماكن تواجدها:**

يكون الهيم المجموعة الجانبية prosthetic لطائفة كبيرة من البروتينات سواء فى الحيوان أو النبات (راجع فصل اليخضور) والهيم يكون أكثر وضوحا فى الصبغة الحمراء فى الدم (اليحمور) الذى يقوم بنقل (O_2) وكذلك لنفس الغرض فى مادة الميوجلوبين فى العضل كما أنه من وظائف اليحمور استبعاد (CO_2) كنفاية غير مرغوب فيها فى الجسم.

وكذلك يقوم بعمل السيتوكروم المسؤول عن استعمال الطاقة فى عملية التشييد الضوئى والتنفسى ويدخل فى تركيب كثير من الأنزيمات التى تستعمل الهيم فى تركيبها. ولأهمية الهيم فى كل هذه العمليات الحيوية وقيمتها لاستمرارية ــ الحياة ــ فيطلق عليه وعلى اليخضور صبغات الحياة أن التوغل فى الوظائف العديدة للهيموبروتينات مجال لايمكن إحصاؤه فى هذا الكتاب.

ولكن ربما نكتفى بالإشارة إلى واحد منها وهو اليحمور ووظائفه ــ أن تطور نظام حمل (O_2) يمثل خطوة أساسية فى نشأة الحياة الهوائية على الأرض ــ حتى التغلب على محدودية الحياة الناتجة عن قلة ذوبان (O_2) فى الماء aerobic إن وجود اليحمور فى الدم يزيد من قدرته على حمل (O_2) بمقدار (١ : ٥).

*** تواجدها فى الكائنات الحية:**

لايكاد يخلو نسيج فى الحيوان (أو أى مخلوق آخر) من نوع خاص به من

الهيموبروتينات بعضها ذائب وبعضها متحد فى الأغشية بعض الأنسجة يمكن أن تكون مصدراً غنياً لصبغة الهيم عن البعض الآخر عموما أهم مصدر للهيم يوجد فى أنسجة الثدييات حيث يوجد اليحمور (يوجد منه ١٤ جم فى كل ١٠٠سم من الدم) ويمكن الحصول عليه من المجازر ـ وكذلك من الطحال والكبد الذى يحتوى على نسبة عالية من اليحمور أو فى بعض الأحيان يكون الحصول عليه من الكبد أسهل من الحصول عليه من الدم.

وتحتوى عضلة القلب على نسبة عالية من السيتوكروم (حـ) ويمكنها أن تمدنا بمحصول جيد من نوع معين من اليحمور عالى الثبات ذائب له خواص امتصاص لونية تختلف عن تلك الموجودة فى اليحمور نفسه.

*** خاصية الامتصاص الضوئية:**

يمكن إرجاع خواص الامتصاص لجميع الهيموبروتينات إلى نظام الروابط الفردية أو المزدوجة الاقترانية التى يتميز بها الجزئ ـ وهذا يمكن ملاحظته فى نواة البورفيرين الحلقى فى كل من اليخضور والهيمات التى تنتج صبغات شديدة اللون.

*** ثبات اللون فى اليحمور:**

إن ثبات اللون فى هيمات الكائنات الحيه له أهمية: تحتوى الثدييات ـ فيما يبدو على نوعين من الهيم تختلف فى نسبة تحولاتها. النوع الأول له فترة زمنية تتراوح بين ١ ـ ٣ ساعة ـ ومن المرجح أن يكون الهيم مركزا فى السيتوكروم. وهيم آخر يحتوى على انزيمات. والنوع الثانى يحتوى على هيم اليحمور وله فترة زمنية (life - span) مقدارها (٦٠) يوما فى الفأر (١٢٠) يوما فى الإنسان.

وهذا يوضح مدى الثبات الطبيعى العظيم فى الجزيئيات الحيوية فى الحياة (ملحوظة) مهمة الكيماوى الحيوى ـ تكمن فى مقدرته على التوصل إلى هذه الفائدة العظيمة فى المعمل للحصول على هيم عظيم الثابت طويل العمر.

الهيمات الحرة

١ ـ خواصها الفيزيائية:

تظل الهيمات محتفظة بخواصها الامتصاصية للضوء تقريبا بحالتها أثناء بعض العمليات مثل التجفيف بالتجميد freeze - drying للأنسجة والدم نفسه دون اللجوء إلى عمليات الاستخلاص والتنقية. وبما أن معظم هذه المصادر تعتبر فى حد ذاتها مواد غذائية فإنه من الأنسب أحيانا استعمال الملونات مباشرة من المنتج الخام.

غير أنه توجد بعض المآخذ فى مثل هذه الحالات مثل بعض مشاكل الثبات فى اللون والتغييرات المتزامله فى الخواص الطيفية. ومزايا الثبات الزائدة وإيجاد خواص طيفية معينة غالبا مايبرر استعمال الاستخلاص والتنقية فمثلا استخلاص الهيم من بروتينات مثل اليحمور يمكن الاستفادة منه بسهولة باستعمال مذيبات عضوية فى وسط حامض ـ عادة ما يستعمل الأثير مع حامض الخليك أو خلات الايثيل مع حامض الخليك ـ مع ملاحظة أن الأثير يفضل حيث أنه يتطاير بسرعة ـ وتوجد عدة مخاليط أخرى للاستخلاص.

٢ ـ خاصية الامتصاص:

إن اتحاد (O_2) مع اليحمور فى الكائن الحى ينتج عنه تحول فى طيف الامتصاص الذى يمكن ملاحظته فى الصبغة. وفى المعمل يمكن أن تتحد عدة مواد مع الهيموجلومين فمثلا جزئ مثل (Co_2)، (No_2) (HOH)، السيانيد يمكن أن تكون اتحادات فى درة الحديد المركزى محل (O_2). وفوائد هذه الروابط (الاتحـــادات ligand) لليحمور عديدة ـ منها زيادة ثبات اليحمور نفسه. كذلك

يمكن الحصول على مجموعة من الصبغات ذات امتصاصيات مختلفة تكفى لأغراض عديدة فى التلوين.

٣ ـ الثبات:

من الخصائص المعروفة فى طبيعة اليحمور هو نقل (O_2) ولكن إلى جانب ذلك فإنه عرضة للتحلل بالأكسدة ـ ومن العجيب فإن (O_2) نفسه يحمى الهيم من هجوم الأكسدة والتحلل المتوالى (paradoxically) فى الأبوبروتين apoproteir وهو فى كثير من الاحتمالات السبب الوحيد الأساسى لفقدان الخواص الطبيعية فى الدم القديم أو مستحضرات الأنسجة ـ كما أن وجود أنزيمات داخلية محلله للبروتين endogenous protolytic تعمل على هدم بروتين الهيم.

ويمكن التغلب على هذه المشاكل الأنزيمية بتنقية بروتينات اليحمور أو عن طريق الاستخلاص البسيط لجزئ الهيم نفسه من العينة.

ويمكن تعديل هذه الطرق لتناسب تثبيت الهيم للأغراض التجارية.

٤ ـ التحليل الكمى:

يمكن الاستفادة من خاصية الهيم فى إنتاج حزم امتصاصية (band) وحيدة واضحة sharp عند الاتحاد مع روابط ligand معينة فى التحليل الكمى مثل استعمال معقدات البيريدين أو الصودا الكاوية أو ثنائى ثايونات الصوديوم $Na_2\ So_2\ O_4$.

٥ ـ الاستعمال التجارى:

توجد عدة منتجات تجارية لاستعمال مركبات الهيم منها:

١ ـ مركبات مختصة بمستحضرات الدم ككل.

٢ ـ أو منتجات الأنسجة دون تعديل فى طبيعتها ـ وعدد من المنتجات تختص بالثبات وذلك باتحاد المواد الخام فى روابط ligand مختلطة.

٣ ـ بعض الحالات التى تكتنفها مشاكل معقدة فى التنقية. توجد منتجات تجارية مختصة باستعمال الدم ككل أو الأنسجة المجهزة على شكل مربوب (عجينة سائلة) ذات استعمال محدود مع أن كليهما يمكن أن تجفف بالنثر spray

drying للاستعمال المباشر فى الأطعمة ـ ويمكن تركيز الهيم من الدم أو خلايا الدم الحمراء بطريق التجفيف البسيطة باستعمال كحول. بعض مشتقات الهيم يمكن تحضيرها بمعاملتها بالأوزون ozonolysis وتنتج (CO)، (NO_2)ومضافات كربوكسبلية وايدروكسيليه وجميعها تستخدم لتثبيت الهيم فى مصدره دون الاستخلاص منه. وتوجد طرق عديدة أخرى بسيطة لاستخلاص اليهم من اليحمور بالأحماض والقلويات أو التحلل الانزيمى أو الحرارة. ولاينصح باستعمال المذيبات بسبب التكلفة نسبيا. أن مشتقات الهيم الطبيعية مثل صبغة صفراء المرارة biliviridin, bilirubin، لها استعمالاتها التجارية ويحصل عليها من صفراء المرارة gall-stone ومن الترياق bezoar hair- balls منذ قرون عديدة استعمل الصينيون (فى الطب الشعبى) صفراء المرارة (يعزى إليه مفعول جنسى) والطلب عليها فى الصين فى ازدياد عن المتاح من المصادر الطبيعية. وهذا أمر يمكن للتجارة أن تستفيد منه فى مواد شبه طبيعية لهذا الغرض.

*** صبغات الهيم فى اللحوم والأسماك:**

يوجد فى الدم صبغة (Hb) اليحمور وفى العضل (Mb) ميوجلوبين والفرق بينهما يكمن فى نوعيه البروتين المتعلق بكل منهما حيث يبلغ الوزن الجزئى فىMb (١٧,٠٠٠) وفى Hb (٦٧,٠٠٠) وكلاهما يتحد مع (O_2)والتفاعل عكسى. $Mb + O_2 \rightleftarrows Mb\ O_2$ ويوجد فى كليهما الحديد على صورة حديدوز ـ ولكن يمكن أن يتأكسد إلى حديديك ويرجع اللون الأحمر الموجود فى اللحوم وفى الوسط الجلدى لعضلة السمك الداكن مثل التونه إلى مركب oxymyoglobin ويحدث تغيير اللون إلى اللون البنى كالآتى:

Fe^{++}	Fe^{++}	Fe^{+++}	met Mb =me tmyoglobin
أحمر	أرجوانى	بنى	

$$Mb\ O_2 \rightleftarrows Mb \rightleftarrows Met\ \ Mb$$

ويلاحظ أن اسوداد عظام الدجاج المجمد يرجع إلى مثل هذا التفاعل الذى ينتج منه Met Hb الناتج من Hb الموجود فى نخاع العظام واللون القرنفلى فى سمك التونه

المطهى يرجع إلى تكوين هيموكروم hemochrome بسبب الحرارة فى وجود O_2) حيث يتحول الحديدوز إلى حديديك.

* **الفيكوبيلينات : phycobilins**

صبغات بروتينية ذات ألوان داكنة حمراء فلورية Phlorescent معقدة تذوب فى الماء وهذه البروتينات تتميز بها الطحالب الزرقاء المخضرة والحمراء ويمكن تقسيمها حسب صفاتها الطبيعية إلى (٣) أقسام رئيسية:

١ ـ فيكوارثرينات PE_s = phyco erythrins

٢ ـ فيكوسيانينات $p\ C_s$ = phyco cyanins

٣ ـ اللوفيكوسيانينات $A\ P\ C_s$ = Allophyco cyanins

يتميز القسم الأول بألوانه الحمراء وله فلوره لامعة برتقالية ... بينما القسمان الآخران يتميزان بأنها زرقاء وتتفلور بلون أحمر. وجميع هذه الأقسام ذات مدى واسع فى ألوان صبغاتها ـ وهذا يتوقف على مصدر البيليبروتين biliproteine وعلى الوسط الذى عزلت منه وهى ذات سعة تجارية مستقبلية واسعة.

* **البناء الكيماوى:**

جميع بروتينات البيلين مبنية على تترابيرول والبيلين bilins فى اتحاد تكافؤى مع البروتين وبناء هذه البيلينات فى هذه الطحالب يشابه لحد كبير صبغات صفراء الثدييات mamalian - bilins .

* **ملحوظة:**

عندما تتغذى القواقع البحرية Aplysia على الطحالب الحمراء فـإن حوامل ألـوان (PEs) تخرج مع الفضلات على شكل صبغات صفراوية حرة free - bile, pig- ments.

*** الفيكوبيلينات فى الطبيعة:**

وظائفها وأماكن تواجدها:

تكون كل من ($P C_s$)، ($P E_s$) الصبغة الأساسية فى اصطياد الضوء فى الطحالب ذات التشييد الضوئى. وهذه المركبات توجد مصاحبة (متناغمة) مع اليخضور لاصطياد ونقل الطاقة الضوئية فى عملية التشييد الضوئى وتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية فى الخلية.

*** عملية الأيض : Metabolism**

يمكن تقسيم هذه العملية إلى:

١ ـ التكيف اللونى chromatic - adaptation

٢ ـ التكيف بالنسبة للشمس والظل.

٣ ـ عوامل تشييد البيلينات.

٤ ـ الطفرات فى الصبغات. pigm - mut.

*** التكيف اللونى:**

من أهم الصفات المميزة لكثير من الطحالب مقدرتها على إنتاج نسب مختلفة من الصبغات المفردة القادرة على امتصاص الضوء استجابة للصفات المختلفة للضوء الذى تنمو فيه هذه الطحالب. وهذه الاستجابة المنظمة ضوئيا تعرف بما يسمى التكيف اللوني وكمثال عملى لهذا التكيف اللونى فإن الضوء الأحمر فى الموجه الضوئية فوق ٦٠٠ ن م تشجع تكون ($P C_s$)، ($AP C_s$) وليس ($P E_s$). بينما الضوء الأخضر فى ٥٠٠ ـ ٦٠٠ ن م تشجع تكوين ($P E_s$) فقط ـ وهذا مما يشجع الطحالب ـ فى الطبيعة لأقصى استغلال للضوء فى الموجات الضوئية المرأية بأقل تكلفة فى طاقة الأيض لتشييد الصبغات.

وهذه الخصائص معروفة منذ أعوام وأمكن دراستها بالتفصيل فى عديد من الأنواع المختلفة من الطحالب. ففى أحد الطحالب الزرقاء المخضرة الخيطية فإن إنتاج البيلينات يتجه بالذات لتكوين ($P E_s$) عندما تكون الموجة الضوئية ٥٤١ ن م. أما فى حالة ما إذا كان الضوء ٦٤١ ن م يكون الاتجاه نحو تكوين($P C_s$). لذا فإنه من

الممكن الوصول إلى أقصى إنتاجية صبغة معينة مفردة باستغلال ميكانيكية الكائن الطبيعية حسب تكيفه لصفه الضوء، ومن الأهمية العملية فإن الأساس الوراثى genetic basis لهذا التنظيم الضوئى photoregulation فى بداية إظهارها.

وهذا ما يقودنا إلى إمكانيات إضافية لاستغلال مستقبلى لتشييد الصبغات فى الطحالب. وقد شملت الدراسات إمكانية زيادة الصبغات بتغذية الطحالب ببعض العناصر الغذائية مثل(N)، (S).

*** التكيف بين الشمس والظل: Sun to Shade - adap.**

والطحالب يمكنها أن تتكيف مع نوعية الضوء المتاح لعملية التشييد الضوئى فإن عملية تشييد الفيكوبيلينات تتأثر أيضا بغزارة الضوء. زيادة غزارة الضوء تتسبب فى المحصلة النهائية overall بالنقص فى تركيز هذه الفيكوبيليبروتينات كجزء من ميكانيكية التكيف تكون فيها عملية التشييد الضوئى فى أعلى نسبها مستعملة أقل كمية من الصبغة الضرورية لحصاد الضوء وتحولات الطاقة فمثلا وجد فى طحلب وحيد الخلية نقص يعادل ثلاثة أمثاله فى الفيكوبيليبروتينات كنتيجة لزيادة غزارة الضوء.

*** العوامل المؤثرة فى تشييد البيلينات:**

إضافة بعض المنابث substrates أو المركبات الوسيطة intermediates لمركب التترابيرولات الأيضية يشجع تشييد حوامل ألوان البيلينات. فمثلا إضافة حامض aminolaevulinic كمركب وسيطى فى تشييد البيلينات لايتسبب فى الزيادة الاجمالية لبروتينات البيلينات بل أنه   ـن ذلك يتسبب فى إخراج حوامل ألوان البيلين الحرة.

*** الطفرة فى الصبغات: pigment mutation**

يمكن لطفرات معينة أن تنظم تشييد الصبغات وذلك عن طريق إيقاف تشييد نوع

معين من الصبغات ـ ففى بعض الطحالب الحمراء يوجد عديد من الطفرات لها القدرة على النمو بتغذية غير ذاتية heterotrophyically فى وجود جلوكوز فى الظلام ـ عند نقل الخلايا النامية فى الظلام إلى الضوء فإنها تشييد صبغات لها خصائص طفرات معينة. وجود مثل هذه الطفرات يوضح إمكانية إنتاج صبغات معينة.

• الخواص الفزيوكيميائية:

يمكن تلخيص أهم هذه الخصائص فى الآتى:

التمركز الخلوى: Celular localisation

تسهم فيكوبيلينات الطحالب الحمراء والزرقاء الخضراء فى المحصلة النهائية لعملية التشييد الضوئى فى صوره مركبات عديدة التردد multimeric aggregates متكتلة تسمى phycobilisomes . وتوجد هذه المركبات فى ثيلاكويد البلاستيدات الخضراء فى الطحالب. وطريقة ميكانيكيتها فى امتصاص الضوء درست فى حالات مختلفة ـ وتعتبر هذه الفيكوبيليزومات من أكفأ المركبات فى تحويل طاقة الضوء إلى طاقة كيميائية فى الطبيعة بما يعادل من الكفاءة (٩٠٪) ويسير خط الامتصاص بالصورة الآتية

PE ⟶ P C. APC ⟶ chlorophyll

وهذا السير يحدث فى اتجاه واحد فقط وليس عكسيا.

الثبات:

من بين خصائص الطحالب التى تستفيد من الفيكوبيلينات كصبغات صائدة للضوء هى مقدره الفيكوبيليزومات على العمل تحت مجموعة من الضغوط البيئية.

لذا فإن الطحالب التى تصنف على أنها محبة للحرارة thermophylic (تصمد لدرجات حرارة عالية) أو محبة للحموضة acidophyllic (تصمد لدرجة PH

حامضية) أو محبه للملح halophytic (تصمد لتركيزات ملوحة عالية) أو محبة للبرودة psychrophyllic (تصمد لدرجات برودة منخفضة) يتوقع منها أن تكون لها خصائص مختلفة فيما يتعلق بثبات صبغاتها. وهناك رأى يقول بأن زيادة ثبات مركبات (pc) المختلفة تنتج مباشرة من الاختلافات فى تركيب الأحماض الأمينية الأولية فى البروتينات.

*** الفيكوبيلينات الحرة:**

خواصها الفيزيائية:

تتلخص فى الآتى:

الاستخلاص والتنقية:

أمكن استخلاص وتنقية الفيكوبيلينات من الطحالب فى صور عديدة ابتداء من الفيكوبيليزومات السيلمة intact إلى حوامل الألوان الخالية من البروتين. وهذه الصور لها خواص مختلفة فيما يختص بالثبات الكيماوى والفلوره ـ عموما يمكن الحصول على فيكوبيلينات بدون تنقية فى عمليات بسيطة مثل التجفيف بالتجميد لخلايا الطحالب.

وينتج من هذه العملية مسحوق ذو لون لامع محتفظا بالكثير من خصائص الامتصاص فى الفيكوبيلينات فى حالتها الأصلية بدون خسارة فى ثبات التركيب الأصلى. ولكن يؤخذ على هذه العملية أن الألوان المتحصل عليها عبارة عن خليط لمجموع الصبغات فى الخلايا عادة مايكون هذا الخليط مكونا من البيلينات واليخضور والكاروتينات وهناك حل لهذه المشكلة هو استعمال طفرة صبغية G G B يمكنها أن تعيش فى وسط عضوى التغذية heterotrophic فى الظلام باستعمال جلوكور كمصدر للكربون. عند تحويل هذه الطفرة إلى الضوء تشيد (Pc) بدون أى آثار يمكن الكشف عليها من يخضور (أ).

كما أن الخلايا يصبح لونها أزرقا باهتا. وتبلغ كمية الصبغة المشيدة حوالى ٨٠٪ من ميثلاتها فى خلايا الطحالب الطبيعية (wild) ويمكن استغلال خاصية ذوبان الصبغات فى الماء فى تنقيتها من غيرها من الصبغات أو من البروتين.

وكذلك استعمال القوة المركزية الطارده العالية باستبعاد اليخضورات الذائبة فى الدهون والكاروتينات. وفى هذه الطريقة يمكن الحصول على بروتينات ذائبة ذات لون عالى الدرجة. وتبلغ كمية الفيكوبيلينات فى هذا المحلول ٤٠٪ من حجمه. وهذه المواد تنتج متكتلة مصدرها هدم الفيكوبيليزومات.

كما أنه يمكن استعمال الفصل اللونى بالتبادل الأيونى لتكملة عمليات التنقية ـ وعموما عند الحاجة إلى محصول مطلق النقاوة يمكن استغلال مقدرة بعض الكائنات لتشييد حوامل ألوان حرة.

الثبات:

يختلف حسب نوعيه الصبغة ومصدرها. ويتوقف على درجة تركيزها وعلى PH وقوة الايون ionic strength وعلى وجود المنظفات (deteregents) والمواد التى تؤدى إلى تغيير فى طبيعة بروتينات الصبغات (denaturation). وتعتبر PE_s أكثر ثباتا من PC_s فيما يختص بتغيير طبيعة البروتين. ومن الطريف أنه يمكن إرجاع طبيعة البروتينات المتغيرة فى البيلينات بسبب مغيرات طبيعة البروتين بواسطة طرق سهلة بسيطة ـ مثلا باستعمال dialysis لاستبعاد هذه المسببات.

طرق تقدير البيليبروتينات:

عن طريق امتصاصها فى مجال الأشعة فوق البنفسجية المرأية UV - visible - ab-sorpdion أو استعمال HPLC واستعمال هذا الجهاز يفيد إلى جانب التقدير الكمى للصبغات الموجودة فإنه يوضح كمية الصبغات التى تسبب التلوث. بهذه الوسيلة يصبح فى الإمكان استعمال هذا الجهاز فى الرقابة على نوعية إنتاج الصبغات.

الاستغلال التجارى:

إن الاستغلال التجارى للبيلبيروتنيات حقل أخذ فى التقدم السريع. ومما يبرر هذا التطور فى المستقبل فيما يختص بسرعة تقدمه:

١ ـ المدى الواسع وغزارة الألوان التى يمكن الحصول عليها.

٢ ـ وفرتها النسبية فى الكائنات التى تحتوى عليها.

٣ ـ الثبات الموروث فى معقدات complexes بروتينات الصبغات والاهتمام الموجود حاليا لهذه المركبات يمكن أن ينضوى تحت التقنية الحيوية وتحت التطبيقات الصناعية.

التقنية الحيوية:

لقد أصبح إنتاج الطحالب فى مزارع معينة للاستعمال الغذائى أمر مقرر منذ وقت ليس بالقصير. إلا أن الميدان الوحيد فى المستقبل المبشر هو استعمال التقنية الحديثة فى مزارع كبيرة لاستخلاص الطحالب الدقيقة micro - alga. وأهم مايذكر الحصول على بيتاكاروتين من الطحلب الأخضر الصامد للملوحة (Dunaliella salina). ويوجد الآن طحالب دقيقة أخرى بدئ باستغلالها على نطاق واسع للحصول على كيمياويات نقية مما يبرر الإنفاق عليها ـ والطحالب الأكثر استبشارا هى ما يتبع الطحالب الحمراء أو الزرقاء. Cyanoph, Rhodoph مثل طحلب Porphyridium, spirulina ـ ولكن المهم هو دراسة فسيولوجيا وكيمياء حيوية هذه الكائنات.

ثم الإنفاق لاستغلال هذه الطحالب الدقيقة فى إنتاج فيتامينات، صبغات، سكريات، صيدلانيات وتستعمل البرك المعرضة للهواء حيث يمكن للطحلب الذى يعتمد على الملوحه والقلوية لينمو فى غذاء وحيد العنصر الغذائى monoculture طول العام.

وهذه التقنية ذات تكلفة منخفضة نسبيا ـ ويستعمل فيها ضوء الشمس العادى لتشجيع عملية التشييد الضوئى. وإجراء هذه التقنية مقصور على الكائنات التى من

شروط نموها إعاقة نمو (ملوثات أساسية) من أنواع أخرى مستوطنة. وهذا الأمر برهن على أنه عامل محدد فى هذه العملية. كما أن استعمال انظمة مقفلة باستعمال أنابيب بولى إيثلين التى تعمل كحضانات للطحالب فى وجود ضوء الشمس الطبيعى يمثل تقدما تقنيا لنمو التشييد الضوئى.

وأهمية هذا الموضوع فى التقنية الحيوية أخذ فى الانتشار على المستوى العلمى والبحثى والتطبيقى، كما أن استعمال تقنية التخمر المتاحة حاليا لزراعة الطحالب التى تنمو عضويا heterotrophic باستعمال مصادر كربون خارجية أمر أخذ فى الازدياد أن استغلال الهندسة الوراثية فى الطحالب يمكن أن ينظر إليه على أنه من الوسائل المبشرة لاستغلال الطحالب للوصول إلى منتجات ذات قيمة اقتصادية عالية تبرر الانفاق عليها.

وكمثال لهذه التقنية الحيوية فى الطحالب الدقيقة تشير إلى النتائج التى أمكن الوصول إليها بنجاح باستغلال طحالب Spiralina planesis التى تنمو فى برك مالحة أو قلوية لا تناسب طحالب أخرى. يوجد صنف طبيعى من هذا الطحالب فى الحالة البرية wild ينمو فى درجة ٢٧°م، pH (٧,٢ ـ ٩) ودرجة تركيز ملوحه تصل إلى ٣٠ مجم / لتر الأمر الذى يجعله الوحيد فى هذه المزارع الوحيدة المحصول mono-culture ونسبة لاحتواء هذا الطحلب على كمية كبيرة من الأحماض الأمينية وسهولة هضمه لدى الإنسان فقد استعمل كغذاء منذ مدة طويلة لدى بعض الشعوب الأفريقية وفى المكسيك. والآن يستغل هذا الطحلب كغذاء صحى - health food حديث بالاضافة إلى الحصول منه على صبغة c -PC. والطحلب وحيد الخلية Porphyridium ينمو فى مياه مالحه صناعية فى درجة حرارة ٢٤°م مضافا إليها عنصر (N) فى صورة KNO_3. وقد استغل هذا الطحلب مع خرز الزجاج- glass beads ليعمل كعامل مساعد حيوى biocatalyst لاستخلاص وإنتاج عديدة التسكر. من ضمن إنتاجية هذا الطحالب الحصول على حامض دهنى arachidonic المستعمل غذائيا وكذلك صبغة R - PE. إن الاستفادة من هذه الطحالب وغيرها

لايكمن فقط فى الحصول على الصبغات بل استغلالها كعلف ولكن يجب أن يكون معلوما أن القيمة الغذائية لهذه الطحالب تأتى فى مرتبة أعلا من إنتاجها للصبغات أو كعلف.

التطبيق الصناعى:

تعتبر اليابان الرائدة فى العلامات التجارية المسجلة فى مجال الاستغلال التجارى لاستعمال P C كملونات للأغذية حيث تستعمل فى صناعة اللبان وفى الحلويات المجمدة ـ والمشروبات الخفيفة ومنتجات الألبان والمثلجات ـ مع أن استعمال PE لايصل إلى هذه الدرجة من الاستعمال السابق ذكره إلا أن هذا لايمنع أن يكون لها أيضا استعمال أكبر فى المستقبل خاصة فيما يتعلق بالسلامة فى استعمال البدائل الأخرى الحمراء اللون وبصرف النظر عن استعمالاتها فى صناعة الأغذية فإن الفيكوبيلينات الفلورية يجعلها ذات استعمال حيوى خاصة فى الإضاءة الحيوية مثل استعمالاتها كعوامل نادرة فى أبحاث الكيمياء الحيوية noval - tracers ـ ولقدرتها على الاقتران مع جزيئات للحصول على مواد تمنح خصوصية نوعية لإنتاج مركبات مفلورة phycofluors كما أنها تستعمل كدلائل حساسة فلورية وجميع هذه التفاعلات تتم عن طريق أحماض أمينية مأستله فى البروتين.

كما أن أهم استعمال لها تكوين مشتقات عديدة أكثرها استعمالا هو المضاد الحيوى المستعمل فى التقييم الصناعى الفلورى fluorescent immunoassay وكذلك فى المجهر المفلور fluores - micro scope

مقارنتها بالألوان التشييدية: الحمراء والزرقاء التجارية. وجد أن PC تقع بين اللون الأزرق رقم (١) brillant blue واللون الأزرق رقم (٢) indigo - blue.

نظرة مستقبلية

هناك عدة اعتبارات لمستقبل استعمال الهيم والبيلين كملونات منها:

١ ـ الإقبال المتزايد على استعمال الألوان الطبيعية والشبيهه بالطبيعية ومشتقاتها.

٢ ـ الاهتمام بالتطور والتقنية لنمو عدد كبير من الكائنات الدقيقة مما يشجع على الإكثار من الصبغات الطبيعية.

٣ ـ استغلال البيولوجيا الجزيئية لتحسين إنتاجية الصبغات الحمراء.

٤ ـ استغلال الوسائل الحيوية والكيميائية لزيادة إنتاجية المعروف من الصبغات الطبيعية. إن تعاون البحث العلمى والهدف الاقتصادى سوف يؤدى إلى إحلال هذه المواد الطبيعية المرغوبة لدى قطاعات واسعة من الجماهير بدلا من المركبات التشييدية.

الكاروتينويدات

أطلق عليها هذا المصطلح نسبة إلى نبات الجزر Dacus carrota ـ وهى واسعة الانتشار فى النبات والحيوان. ومن أهم النباتات التى تحتوى عليها أنواع نبـات التـوت و cran - berry, raspberry elderberry, safron, marigold, alfalfa, cacti sweet potato, white potato, palm - oil, Karkade, grapes كذلك فى قشر اليوسفى (ليكوبين) ولايوجد فى قشر الليمون (يمكن بذلك التفريق بينهما).

وفى الزبدة والدقيق يوجد فى الطحالب جسميات تشبه الكاروتين (hematochromes) هيماتوكرومات ذائبة فى عصارة الخلية وتتسبب فى عدم ظهور اليخضور فى طحلب Chlamydomonas. وكقاعدة فإن الكاروتينات تذوب فى الدهون lipophylic بينما مركب مثل الزانثوفيل يذوب فى الماء وكذلك الليوتين. كذلك الكاروتينات المحتوية على السكر وبروتين تذوب فى الماء مثل الكروسين (مكون من سكر + كروسيتين) (فى صبغة جلوكوزيدية).

والكاروتينات ذات اللون الأصفر أهمها الآتى:

Cryptoxanthin, B - carotene zeaxanthin, lutenin

كربتوكسانتين، بيتاكاروتين ـ زياكسانتين، لوتينين. والكاروتينات ـ بخلاف الرانثوفيلات تمتص اللون البنفسجى والأزرق. ويوجد فى العين ارجوان الرؤيا (rhodopsin =) visual purple ـ وهو مركب قريب الصلة بالكاروتينات والمجموعة الإضافية فيه prosthetic هى ratinene (= الدهيد فيتامين أ) ويتكون فى الكبد من أكسيد فيتامين (أ) يفعل انزيم الكاروتينيز ـ وله علاقة بعمى الألوان ـ والحيوانات لاتشيد الكاروتينات. ولذا يجب أن يشمل غذاؤها على هذه المواد والإتصاب بأعراض بعض العلل. وتسمى الكاروتينات هيدروكربونات الكاروتينويدات والمشتقات المشملة على (O_2) وظيفى مثل مجموعة الهيدروكسى والكيتو والايبوكس والميتوكسى أو الكربكسيل تسمى الزانثوفيلات، وهى من اوسع الكحولات الكاروتينويديه انتشارا فى

الطبيعه وقد تم فصلها ـ أولا ـ من صفار البيض (مح البيض) ولكن الآن عادة مايحضر بواسطة الفصل اللونى من نبات الحريق والطحالب وبتلات كثير من الأزهار الملونة مثل القطيفة Tagetes patula ـ وكذلك من ريش الطيور وقد توجد مرافقة لمركب زياكساتنين الذى ينتج أيضا من الزانثوفيل بواسطة كحولات الصوديوم ـ وهو لايحتوى على مفعول فيتامين (أ) ـ وذلك من واقع التجارب التى أجريت على الطحالب مثل طحلبى pyronoids و scenedesmus- obliqus chlorella وتوجد الزانثوفيلات شائعة فى مخاليط معقدة للأحماض الدهنية على شكل استرات الاسيل acyl - esters وبعض الكاروتينويدات مركبات لاحلقية (مثل ليكوبين) ولكن الغالبية منها تحتوى على بناء حلقى (٥ ـ ٦) ذرات كربون فى طرف واحد أو فى طرفين من الجزئ ـ ويوضح (شكل رقم ٢٥) البناء الأساسى (الأبوى parent) للكاروتينويدات غير الحلقية وثنائية الحلقات acyclicو bicyclic ـ وكذلك ترقيم

شكل رقم ٢٥: البناء (الابوى parent) للكاروتينات غير الحلقية وثنائية الحلقات ـ وكذلك ترقيم الذرات

الذرات مثل ليكوبين وبيتاكاروتين، والمركبات التى استبعدت فيها المجموعة الطرفية من البناء الكيماوى (C_{40}) يطلق عليها مصطلح ابوكاروتين apocarotene. ومنشأ الكاروتينويدات هو مركب الايزوبرين isoprene والتشييد الحيوى بواسطة أنزيم وأول مركب يشيد حيويا فى سلسلة تكوين الكاروتينويدات هو فيتويين phytoene لإنتاج سلسلة C_{40}.

وقد أطلقت على الكاروتينويدات أسماء عرفية (عادية) منسوبة إلى مصادرها الطبيعية البيولوجية مثل الجزر والطماطم والفلفل الأحمر.

توزيع الكاروتينويدات ووظائفها الطبيعية

*** توزيعها فى الطبيعة فى النباتات:**

توجد فى جميع الأحوال فى البلاستيدات الخضراء ـ غير أن اليخضور يتسبب فى عدم وضوحها وتحتوى الأوراق فى جميع أنواع النباتات نفس الكاروتينويد الأصل مثل بيتاكاروتين (يوجد عادة بكمية تتراوح بين (٢٥ ـ ٣٥ ٪) من المجموع الكلى للصبغات، لوتين (٤٥ ٪) وفيوكسانتين (١٥ ٪) نيوكسانتين (١٥ ٪) ويحتوى نبات الخس على مركب زانثوفيل أساسى (لاكتوكاكسانتين).

وتوجد الكاروتينويدات أيضا منتشرة فى أنسجة بعض النباتات التى لاتقوم بوظيفة التشييد الضوئى، وهذه تتسبب فى ظهور الألوان الصفراء البرتقالية والحمراء فى كثير من الأزهار والثمار. وأماكن تواجدها فى البلاستيدات الملونة.

العلاقة بين اللون ونوعية الكاروتين فى بعض النباتات:

توضح التدرجات التى توجد عليها الألوان فى بعض أنواع الخوخ والمشمش والطماطم والبرسيمون (Diaspyros - virginiana) من اللون الأصفر البرتقالى إلى الأحمر تغيير اللون بازدياد نسبة ليكوبين. وقد توجد أنواع كثيرة من الخوخ ليس بها ليكوبين تقريبا بينما يحتوى المشمش على حوالى ١٠ ٪ من محتوى الكاروتينويد فيها

فى شكل ليكوبين ـ وفى الطماطم الحمراء قد تصل إلى ٩٠ ٪ ـ بينما فى أنواع البرسيمون الصينية يكون اللون أصفرا برتقاليا ويكاد يكون خاليا من ليكوبين وفى الأنواع اليابانية قد يصل إلى ٣٩ ٪ حيث اللون أحمر.

ومن الأمثلة المعروفة للكاروتينويدات:

١ ـ مجموعة الكاروتينويدات الموجودة فى البلاستيدات الخضراء.

٢ ـ كميات كبيرة من الليكوبين ومشتقاته الهيدروكسيلية فى الطماطم.

٣ ـ كمية كبيرة من بيتاكاروتين ومشتقاته الهيدروكسيلية فى الخوخ.

٤ ـ كميات كبيرة من أبوكاروتينويد فى الموالح.

٥ ـ مجموعة من ايبوكسى كاروتينويد فى ثمرة كارامبولا Carambula .

٦ ـ بعض الكاروتينويدات المعينة غير عادية (كابسانتين) فى الفلفل الأحمر وكذلك كاروتينويدات غير شائعة فى الأجزاء الأرضية للنباتات، وتتسبب هذه المركبات فى ألوان بعض البذور مثل بذور الذرة (زياكسانتين) وتحتوى القصرة فى ثمرة الأناتو على كميات كبيرة من ابوكاروتينويد حوالى ١٠ ٪ من الوزن الجافة وتحتوى كثير من الأزهار على كاروتينويد مثل مركب ايبوكسى زانثوفيل.

فى الحيوان:

لاتشيد الحيوانات عامة هذه المركبات ولكنها قد تظهر فى بعض أجزائها (الريش) من تناولها لأغذية تحتويها ومع ذلك فإن بعض الطيور والأسماك تحتوى على كاروتينويد ـ وعموما فإن اللافقاريات تحتوى على كمية كبيرة من هذه المركبات. وتتسبب فى تلوين جلد الكتاكيت وتوجد فى سمك السالمون والتراوت trout والجمبرى والكابوريا فى صورة معقد مع البروتين (ذات ألوان صفراء ـ أرجوانية ـ زرقاء) وهذه الألوان تتميز بها الحيوانات الحية التى تفقد هذه الألوان عند طبخها أو موتها ـ وعندئذ يظهر اللون الأحمر للكاروتين المحول denatured .

* **وظيفة الكاروتينات فى الطبيعة:**

تدين الكاروتينويدات فى وظائفها وخواصها المميزة إلى وجود حوامل ألوان طويلة الجزئ المحتوى على روابط زوجيه اقترانية تتسبب فى امتصاص الضوء (ظهور اللون) ـ كذلك فإن هذه الروابط الاقترانية تجعل الجزئ عرضة لدرجة كبيرة للتحلل والأكسدة.

وأهم وظيفة لهذه المركبات هى تلوين الأزهار والثمار وبعض أفراد المملكة الحيوانية. وهى تلعب دوراً كبيراً فى عملية التشييد الضوئى فى النباتات الخضراء ـ وتتمركز فى غشاء الثيلاكويد فى البلاستيده الملونه فى معقد بروتين الصبغة pig-ment - protein - complex فى النظامين الضوئيين (١)، (٢) كما هو معروف فى علم وظائف الأعضاء النباتية حيث تعمل كصبغات إضافية (مساعدة) لاصطياد الضوء على الأخص مركبات الزانثوفيلات ـ كما أن لها أهمية خاصة فى كونها عامل حماية ضد التأكسد الضوئى بسبب (O_2) الأكسجين الاحادى Singlet ويمكن توضيح عملها فى هذه الحالة بأنه عندما يمتص اليخضور كميات زائدة من الطاقة الضوئية عن مايمكن استعماله فى عملية التشييد فإن بعض جزيئات اليخضور المتهيجة تتحول إلى الحالة الأقل طاقة ولكنها ذات عمر أطول فى صورة يخضور ثلاثى chl^3 متهج وهذه الطاقة الموجودة فى هذا النوع الأخير من اليخضور يمكن أن تتحول إلى (O_2) الأكسجين الاحادى.

وهذا الأخير شديد الفعالية مما يتسبب عنه تلف سريع للدهنيات والأنسجة والأغشية وهنا تظهر وظيفة الكاروتينويد على الأخص بيتاكاروتين الموجود فى معقد بروتين الصبغة (السالف ذكره) فى البلاستيدات الملونه لكى يكبح جماح طاقة اليخضور الثلاثى chl^3 مما يحول دون تكوين (O_2) الأحادى وبالمثل كبح جماح هذا الأخير ـ إذا ماتصادف وجوده. كذلك تستطيع الكاروتينات أن تحمى الكائنات التى

لاتشيد ضوئيا، وكذلك تحمى الأنسجة ضد الأكسدة الضوئية المتسببة من(O_2) حيث أن هذا النوع من (O_2) يمكن أن ينتج فى وجود عوامل حساسية ضوئية مناسبة (photosensitizers) توجد فى الإنسان بعض الحالات مثل - erythropoietic) protoporphyria) حيث يكون المرء فيها شديد الحساسية للضوء متسبب من أن تشييد الهيم يكون غير عادى ويؤدى إلى تراكم بورفيرين حر فى الجلد وجزيئات البورفيوين الطليقة يمكن أن تقوم بعمل عوامل حساسه ضوئية مما يتسبب فى إنتاج (O_2) فى الجلد ينتج عنه تلف الأنسجة والتهاب. الخ. ويوفر بيتاكاروتين حماية كافية ضد هذا التلف.

*** التشييد الحيوى:**

تستطيع النباتات الراقية والطحالب والفطريات والبكتريات تشييد الكاروتينويدات حيويا. ولاتستطيع الحيوانات أن تكونها من جديد (de novo) مع أن بعضها تستطيع أن تؤيض metabolize وتحور فى بناء الكاروتين عند تناولها. ويحدث هذا التخليق بصفة عامة فى النباتات كجزء أساسى فى تركيب البلاستيدات الخضراء ـ كما أنه يحدث أيضا متزاملا مع تطور البلاستيدات الملونة على الأخص أثناء مراحل تفتح الأزهار ونضج الثمار. ففى الطماطم والفلفل الأحمر بتضاعف تركيزها مراراً أثناء النضج. وتتوقف كميتها ونوعيتها على عدة عوامل بيئية وغذائية. ويمكن تغيير طبيعتها إلى أقصى الحدود بمعاملتها بمواد غذائية عديدة على الأخص الأمينات.

والدراسة الوراثية للتشييد الحيوى فى الكاروتينويدات تمت دراستها باستفاضة وأمكن الوصول إلى سلالات ذات تراكيب مختلفة فى محتواها من الكاروتينويدات. وتجرى الآن عدة محاولات وابحاث فى مجال الوراثة الجزيئية للتشييد الحيوى لهذه المركبات ـ خاصة فى بكتريا التغذية الضوئية phototrophic وفى بعض الفطريات والبكتريا والطحالب الدقيقة التى يحدث فيها تشييد لهذه المركبات بكفاءة عالية قد تؤدى ـ لدرجة كبيرة إلى إنتاجها بالتقنية الحديثة وراثيا.

* **الامتصاص والأيض:**

توجد اختلافات واسعة فى مقدرة مختلف أنواع الحيوانات على امتصاص وأيض الكاروتينويدات ويمتص جسم الإنسان جميع أنواع الكاروتين دون تمييز بينها عند تناولها فى وجباته بينما كثير من الثدييات مثل القطط والفئران والجرذان والأغنام تقل فيها درجة الامتصاص والتأيض نسبيا.

ولكن الماشية تمتص بيتاكاروتين بكفاءة وبدرجة أقل الزانثوفيل ويظهر التلوين بالبيتاكاروتين فى الدهن، وقد يتراكم بتركيزات عالية فى الجسم الأصفر فى المبيض الذى يعزى إليه خصوبة الماشية (بفعل هرمونى). وتمتص الطيور الزانثوفيل بدرجات كبيرة عن امتصاصها للبيتاكاروتين. ويظهر هذا فى البيض وكذلك فى تلوين جلد الكتاكيت وفى الريش. ويحتاج طائر الفلامنجو بصفة مستمرة إلى مركب اوكسوكاروتينويد oxocarotenoid للحفاظ على لونها القرمزى المميز. ولاتستطيع الطيور والاسماك واللافقاريات أن تشييد الكاروتينويدات. إلا أنها فى بعض الحالات نستطيع أن تدخل عليها تعديلات فى بنائها الكيماوى إذا تواجدت فى أغذيتها. ولعل أوضح مثل لذلك هو إدخال (O_2) فى حلقة بيتا β لإنتاج استاكسانتين-astaxantin ومن تطبيقات هذه العملية ـ عمليات ـ سمك السالمون ـ ذو الأهمية التجارية التى لاتحدث فيها هذه التحويلات إلا إذا تغذت على استاكسانتين ليتلون باللون القرمزى ويحدث امتصاص الكاروتينويد ـ جنبا إلى جنب مع الدهون فى القناه الهضمية (gut) ومن العمليات التى تصاحب هذا الامتصاص فى الامعاء تحويل بيتاكاروتين وغيرها من الجزيئات المناسبة (أى التى يوجد فيها حلقة بيتا (β - ring) واحدة غير مستعاضة) إلى فيتامين (أ) (بواسطة تحولات فى الريتينول retinol). ويتم هذا التحول أساسا فى الأمعاء الدقيقة ـ ولكنه قد يحدث أيضا فى الكبد والكلية.

ويلاحظ أيضا أن تكوين هذا الفيتامين من الكاروتينويد الأيوى (parent) يتم

بطريقة مقننة حتى لاتنتج كميات تزيد عن الحاجة تؤدى إلى التسمم بهذا الفيتامين. والكاروتينويدات التى تمتص كما هى (intact) بدون تحويل تنتقل إلى البروتينات الدهنية فى الدم blood lipoprotein ويمكن أن تخزن فى الأنسجة. وينتج عنها تلوين فى الأيدى والأقدام باللون الأصفر البرتقالى Carotenodermia ومع أن هذا التلوين يحدث فى الأشخاص الذين يتناولون كميات كثيرة من الكاروتين النقى ـ إلا أن هذا يمكن مشاهدته فى الأشخاص الذين يتناولون كميات كبيرة من الجزر أو البرتقال التى تحتوى على تركيزات عالية من الكاروثين. والتلوين بالكاروتين عادة غير ضار وعكسى ـ ولو أنه توجد بعض حالات عندما يتناول المرء كميات كثيرة من كانتاكسانتين cantaxantin (٢٠٠ مجم / يوم) فى شكل كبسولات تبلع فى الفم بغرض الرغبة فى ظهور الجلد بلون حرق الشمس (اللون البرونزى المرغوب وأحيانا اللون البرتقالى) حيث تظهر بللورات هذا المركب فى العيون.

ومن حسن الحظ أنه لايوجد خطورة من تناول كميات صغيرة من هذا المركب (ميكروجرامات) وبهذه المناسبة نود أن نقول أن تناول الكاروتينويدات النباتية يوصف بأنه فقير إلى معتدل بينما تناول بيتاكاوتين نقى يوصف بأنه أفضل نسبيا. ومما يساعد على الامتصاص وجود الدهون وبعض العوامل الأخرى مثل الليسيثين lecithin التى تساعد على تكوين مستحلب وتبقى الكاروتينويدات فى الجسم مددا مختلفة فمثلا بيتاكاروتين له ١/٢ عمر يقدر بأيام بينما كانتاكسانتين إذا أخذ بكميات كثيرة قد يبقى لمدة ٥ ـ ١٢ شهراً ـ ويمكن الكشف عن البيتاكاروتين وغيرها من الكاروتينويدات فى مصل الدم بواسطة HPLC

*** استعمالات الكاروتينويدات فى تلوين الأغذية:**

ـ منذ قرون عديدة استعملت هذه المركبات الطبيعية ـ إما بحالتها مباشرة وهى فى العضو النباتى أو بعد استخلاصها منه. وهذا التلوين يمكن أن يتم إما بالتغذية

المباشرة على النبات أو بعد علف الحيوانات (الدجاج ـ السمك) التى تتلون بها ثم يتغذى عليها الإنسان.

*** الكاروتينويدات الطبيعية ومستخلصاتها:**

إن أول استعمال للملونات الطبيعية بهذه الطائفة من المركبات كانت من الأناتو ـ والجزر ـ وزيت النخيل ـ والزعفران الطماطم ـ الفلفل الأحمر ـ وقد استعملت فى صورة مسحوق مجفف أو بعد استخلاصها. وكل هذه الأشكال المستعملة ليست كاروتينويدات نقية ـ أو حتى مخاليطها منها ولكنها عادة تحتوى على كميات كبيرة من أعداد كثيرة من مواد أخرى غير تامة التحديد فى هويتها.

*** الفلفل الأحمر: Cpsicum - annum**

استعمل هذا النبات منذ القدم إما طازجا أو مجففا أو مسحوقا مجففا أو مستخلصا ويحضر منه راتنج زيتى القوام. وهذا المنتج يستعمل كتابل أو محسن للطعم أو الرائحة بجانب قدرته على التلوين وأهم المركبات منه كابسانتين Capsantin، كابساروبين Capsarubin (على شكل استر الاسيل acyl - ester (ملحوظة يحضر منه مادة كابسايسين Capsaicin المتسببة فى المذاق الحار الحريف ويكون الكابسايسين حوالى ٤٠ ـ ٤٥٪ من مجموع الصبغة (أى فى حدود ١٣٠ ـ ٢٥٠/ج م وهذا المركب سبب النكهه المميزة للفلفل الأحمر. ويوجد مركب تشييدى بيتا ابو ـ ٨ ـ كاروتينال β - apo - 8 - carotenal (شبه طبيعى natural identical) يستعمل بديلا عن راتنج الفلفل حيث أنه أكثر ثباتا من المنتج الطبيعى ـ وأكثر أحمرارا فى اللون ويستعمل بنسبة ٣٣/ج م. كذلك يوجد مركب تشييدى آخر كانتاكسين Cantaxin يستعمل بنسبة ٦٦/ ج م. وهذان المركبان المشيدان يمكن استعمالهما فى صور (١) مذاب فى الزيت النباتى (٢) معلق فى الزيت (٣) معلق فى الماء ـ والصورة الأخيرة ينتج عنها معلقات غير شفافة معتمة).

* **الاناتو: Bixa orellano**

استعمل فى التلوين منذ القدم ويحصل على اللون فى صورة مستخلص راتنجى زيتى القوام أحمر ـ بنى والصبغة الأساسية منه ابوكارتينويد بكسين apo - caroten- oid - bixin ـ وهذا استر الميثايل هو المركب الزيتى الأساسى فى المستحضر ـ وعند تحلل هذا المركب بالماء (بالتحلمؤ = تصبن) ينتج حامض ثنائى الكربوكسيل (نوريكسين) ـ وأملاح هذا الحامض تنتج مركبات تذوب فى الماء تستعمل فى التلوين. ويحتوى غلاف البذرة على تركيز كبير من البكسين إلى جانب كميات قليلة من بعض المواد غير المحددة ـ ويوجد كثير من مستحضرات الاناتو ذات درجات ألوان مختلفة (عادة قرمزية).

* **الزعفران:**

معروف من قديم الزمان ـ وهو عبارة عن مياسم الأزهار الجافة للنبات ـ وأهم مركباته مادة الكروسين (جلوكوزيد حامض الكروسيتين Crocetin ـ ويوجد أيضا فى أزهار شجرة الجاردينيا (الاستوائية فى الصين ـ Gardenia jasminoids و الكروسين ـ خلافا لبقية الكاروتينويدات يذوب فى الماء ـ (يكفى تركيز $\frac{١}{١٠٠,٠٠٠}$ لظهور اللون. ويحصل على اللون بالاستخلاص بكحول الايثيل (٨٠٪) ثم الاستخلاص بكحول ايزواميل iso - amyl يلى ذلك تخفيف الكحول بالأثير حتى ينتقل اللون إلى الوسط المائى. وأهم استعمال له كتابل ثم للتلوين.

* **الطماطم: Lycopersicum esculenum**

يحتوى مستخلص الطماطم على نسبة عالية (٨٠ ـ ٩٠٪) من مادة الليكوبين lycopene. واستعمال مستخلص الطماطم فى تلوين الأغذية محدود نسبة للنكهة القوية للطماطم.

* **عجائن الزانثوفيل:**

تحضر عادة من نبات الحريق والبرسيم والقرنبيط البروكولى. وهذه العجائن

خضراء اللون أكثر من كونها صفراء ما لم تجرى عليها عملية التصبن ـ والكثير منها يحتوى على ٣٠٪ كاورتين وبعض هذه العجائن يحصل عليها من الأزهار مثل نبات القطيفة Tagetes erectaوهى غنية بمركب اللوتين lutein وتستعمل فى زيادة صبغ مح البيض وتغذية الكتاكيت. ويوجد اللوتين كذلك فى البرسيم (الفالفا).

*** زيت النخيل:**

يحتوى الزيت الأحمر الناتج من ثمار نخيل الزيت الاستوائية على كاروتينويد (بيتاكاروتين بنسبة ٥٠٠ مجم/ كجم زيت).

*** الكاروتينويدات المشيده:**

أدى النجاح فى تشييد فيتامين (أ) تجاريا إلى إمكانية الحصول على بيتاكاروتين الذى ظهر فى الأسواق سنه ١٩٥٤ وتتاجر فيه كثير من الشركات ـ ويصل الإنتاج حالياً إلى (٥٠٠) طن. كذلك أمكن تشييد مركبات أساسها ابوبيتاكاروتين وجميعها تستعمل فى تلوين الأغذية وتحضر بدرجة نقاوة كبيرة فى حالة بللورية وهى شبيهة بدرجة كبيرة للمركبات الطبيعية ـ كما أنه يحضر منها مستحضرات فى صورة معلقات متناهية الصغر فى الزيت أو فى الماء.

الخواص العامة والثبات:

تتبلور الكاروتينويدات فى صور عديدة وتختلف البللورات فى اللون من البرتقالى الأحمر إلى البنفسجى وغالبا الأسود، وهذا يتوقف على شكلها وحجمها ودرجة ذوبانها (١٣٠ ـ ٢٢٠°م) وهذه البللورات حساسة للغاية ـ يعتريها التلف إذا تعرضت للهواء ـ لذا تحفظ فى وسط خامل أو تحت التفريغ ويمكن تثبيت الكاروتينويدات بجعلها فى معلق أو محلول زيت نباتى خاصة إذا كان الوسط به مانع للأكسدة مثل الفاتوكوفيرول α -tocopherol الطبيعية ويلاحظ أن تعرض الزيوت الدهنية غير المشبعة لعملية فوق الأكسدة. peroidation يمكن أن تتسبب فى

أكسدة سريعة وتحلل للكاروتنويدات ـ ومع أن الكاروتينويدات الطبيعية وهى موجودة فى العصير الخلوى تكون معرضة للضوء فإنه لايحدث لها أى تغيير إلا أنها تكون عرضة للتحلل الانزيمى بواسطة أنزيم ليبواكسيجنيز lipooxygenase إذا تعرضت الأنسجة للتلف أو التهتك. ولاتذوب فى الماء وشحيحه الذوبان فى الزيوت النباتية ولكنها سريعة الذوبان فى المذيبات العضوية الكلورية مثل الكلوروفورم و dichloromethane وتساعد الحرارة على سرعة الذوبان.

التعامل مع الكاروتينويدات :

تؤثر عوامل الضوء والهواء والحرارة بشدة على الروابط الاقترانية-Conjugated pol-yene الموجودة فى جزئ حوامل ألوان الكاروتينويدات ـ لذا يجب الاحتياط التام لمنع الأكسدة والازمرة isomerisation ـ وتؤثر الأحماض والقلويات على تغيير البناء الكيماوى للجزئ.

عند تقييم الكاروتينويدات بالأجهزة الحديثة يمكن الكشف عن بعض المركبات الناتجة اصطناعيا artifact أثناء الاستخلاص أو التنقية ـ وشدة غزارة اللون فى الكاروتينويدات قد تتسبب فى حجب كميات ضئيلة من مواد أخرى غير ملونة موجودة فى المستخلص والتى تعتبر عندئذ ملوثات وذلك عند تقييم الكاروثينوات بأجهزة الطيف يجب الاحتراس من وجود آثار من (O_2) فى العينات المحفوظة حتى وهى فى درجة التجمد أو وجود آثار من peroxides فوق المؤكسدات فى المذيبات خاصة الأثير ثنائى الايثايل di-ethy/ ether كذلك أى آثار من عوامل أخرى حتى فى المستخلصات المحتوية على كاروثينويدات ـ حيث أن جميع هذه العوامل تتسبب فى فقدان اللون أو تكوين مركبات اصطناعية مثل الابيوكسيدات epoxides أو ابوكاروتينال apo - carotenal ووجود الدهنيات الغير مشبعة وأيونات المعادن تسرع فى شدة التحلل بالأكسدة خاصة إذا وجد انزيم الليبواكسيجينيز ـ لذا يفضل حفظ

الكاروتينويدات أو مستخلصاتها فى وسط خال إطلاقا من (O_2) أو فى الأثير أو تحت التفريغ أو فى وسط خامل مثل غاز الأرجون أو النتروجين.

ويساعد وجود البروتينات على تثبيت جزيئات الكاروتينويدات فى المستحضرات التجارية المجهزة بطريقة الانتشار فى الماء water dispersible وأيضا جزيئات البروتينات الكاروتينية الزرقاء carotenoproteins وإذا تعرضت الأنسجة النباتية لأى تهتك فإن الكاروتينويدات حتى الموجودة منها فى معقد بروتين الثايلكويد يمكن أن تتعرض للأكسدة الضوئية الكيميائية أو التأكسد الأنزيمى أثناء الاستخلاص أو التنقية بواسطة الحرارة أو الضوء أو الهواء خاصة ضوء الشمس وتحدث الأزمرة الضوئية photoisom-erisation إذا وجدت مركبات ذات حساسية sensitizers مثل اليخضور أو غيرها من المركبات ذات الحساسية ـ وقد تنتج عن هذا مركبات اصطناعية غير مرغوبة ـ وعند إجراء عملية الفصل اللونى يجب حماية الكاروتينويدات من تعرضها للضوء وحيث أن الحرارة تؤثر أيضا فى تغيير الكاروثينويد فيلزم عند إجراء هذه العملية استعمال مذيبات ذات درجة غليان منخفضة حيث أن مثل هذه المذيبات يمكن التخلص منها فى درجات حرارة منخفضة ـ وجميع الكاروتينويدات معرضة للتحلل أو فقد الماء من جزيئاتها أو الأزمرة إذا تعرضت لفعل الأحماض. والكثير من أنسجة النباتات حامضية الوسط الأمر الذى يؤدى إلى الأزمرة أثناء الاستخلاص. ولتفادى هذه الخطورة تضاف مواد تعادل الحموضة مثل بيكربونات الصوديوم أثناء الاستخلاص. وحيث أن الكلوروفورم يحتوى على نسبة من حامض (HCL) فيلزم الانتباه لفعل هذه الحموضة. وعند إجراء عملية الفصل اللونى العمودى يجب الاحتراس من المواد المستعملة للامتصاص مثل جيل السلكا أو حامض السيليسيك لحموضتها كما يجب أبعاد الكاروتينويدات من أماكن تواجد الأحماض القوية أو الكشافات الحامضية reagents ـ والكثير من الكاروثينات لاتتأثر بالقلويات لذلك تجرى عملية التصبن بصفة روتينية لتحلمؤ استرات الكاروتينويدات عند التخلص من الملوثات مثل

الزيوت أو اليخضور وهناك بعض الاستثناءات التى تتأثر بالقلويات الضعيفة مثل استاكسانتين.

الاستخلاص والتنقية:

يجب سرعة إجراء عمليات الاستخلاص من الأنسجة بقدر الإمكان لتقليل تعرضها للأكسدة أو التحلل الأنزيمى. عادة يستعمل مذيب عضوى يختلط مع الماء (الاسيتون ـ كلوروفورم ـ ميثانول) لاحتواء الكلوروفورم على حامض Hcl يستعمل لذلك عمود أكسيد المغنيسيوم وتراب الدياتومات (العوالق) ثم الغسيل (elution) بمخلوط من أثير البترول والاسيتون. كما أمكن استعمال عمود أكسيد الكالسيوم وكربونات الكالسيوم (١ : ٣) أو أكسيد الألومنيوم أو أكسيد المغنسيوم أو هما معا ـ والاستخلاص من الأنسجة الجافة أكثر كفاءة إذا عوملت هذه الأنسجة مسبقا بالماء والاستخلاص الأمثل للأنسجة يجرى بتمزيقها ميكانيكيا لزيادة كفاءة الاستخلاص. ويفضل الاستخلاص على البارد (إلا فى بعض الحالات) ـ وهناك عدة طرق يمكن اتباعها فى هذا المجال خاصة إذا تعلق الأمر بالتحليل الكمى أو الفصل اللونى العمودى أو إجراء الطرق الحديثة TLC, HPLCويلاحظ أن GLC لاتناسب الكاروتينويدات بسبب عدم ثباتها كما أن استعمال NMR, MS يحتاج إلى ترتيبات خاصة فى تحضير العينات بصورة تامة النقاوة. ويمكن المحافظة على الكاروتينويدات بطرق أهمها:

١ ـ التخزين على درجة حرارة منخفضة.

٢ ـ فى جو معزول.

٣ ـ السلق عند الضرورة.

٤ ـ إضافة موانع الأكسدة.

الاستغلال التجارى:

تصنيع وتخزين الكاروتينويدات: هذه المركبات غير مشبعة بدرجة عالية. لذا فهى

عرضة للتأكسد وتختلف هذه المركبات فى درجة ثباتها فى الأغذية بدرجة كبيرة فالمشمش المجفف فى الهواء يحتفظ بلونه جيداً بينما الجزر المجفف يبهت لونه بسرعة ما لم يحفظ فى جو (محيط) معزول (خامل) والمأكولات المعلبة يمكن فيها المحافظة على لون الكاروتينويدات دون التعرض لخسارة كبيرة وفى الأغذية المجمدة فإن نسبة المحافظة كبيرة ما لم يتداخل عامل الأنزيمات (مثل أنزيم الاكسيديز) فى وجود حامض دهنى غير مشبع يكون له القدرة على إتلاف الصبغة. ويلاحظ هذا بوضوح فى فول الصويا وإذا ما أريد استخلاص الكاروتين فيجب عندئذ إجراء عملية السلق وإلا يحدث فقد $\frac{٢}{٣}$ الصبغة أثناء الاستخلاص.

وفى حالة تجميد الخضراوات يجب سلقها قبل التجميد إذا أريد الاحتفاظ بنكهه ومذاق هذه الخضراوات التى تتغير نتيجة للمواد المتحللة من الكاروتينويدات وقد استغلت الكاروتينويدات الطبيعية منذ عهود سحيقة، وكذلك مستخلصاتها ـ فى تلوين الأغذية ـ وكذلك فى علف الحيوانات. وقد ازداد استعمال هذه المواد الطبيعية لابتعاد الناس عن المشيدات أو المشيدات شبه الطبيعية.

المستخلصات الطبيعية:

عادة لاتستعمل الصبغات النقية فى تلوين الأغذية بواسطة الكاروتينويدات الطبيعية والمتبع تقليديا ـ هو الاستعمال المباشر للمادة النباتية المجففة فى صورة مسحوق متجانس وحديثا ـ فإن المتبع هو الحصول على مستخلصات باستعمال المذيبات ثم التخلص من هذه المذيبات للحصول على مستخلص خام مركز ويمكن تجهيز هذا المستخلص للاستعمال بإضافة زيت نباتى له.

تعتبر صبغة الاناتو أوسع مستخلصات الكاروتينويدات استعمالا على الأخص فى صناعة الألبان والمخبوزات والحلويات. ويحتوى المحضر منها المذاب فى زيت على البكسين الطبيعى. بينما الصور المحضرة منها مذابة فى الماء تتكون أساسا من محاليل النوربكسين فى صورة ملح البوتاسيوم.

ويمكن تحضير هذه المواد من البكسين بالتصبن وتمتاز مستحضرات الاناتو بثباتها الجيد غير أن خواص تلوينها تؤثر فيها PH ـ وهو أمر متوقع بسبب الأحماض الكربوكسيليه.

الكاروثين المشيد:

يتوقف استعمال الكاروثينويد المشيد النقى فى حالة بللورية على كيفية تحضير صورة تطبيقية تصلح للاستعمال أو الحصول على وصفات تفى بالأغراض المطلوبة من حيث تدرج اللون أو التناسق وتكون على الأخص ذات درجة ثبات عالية ونادراً ماتستعمل البللورات الجافة مباشرة وذلك لصعوبه خواص إذابتها ـ لذا عادة ماتستعمل مستحضراتها فى الزيت أو منتشرة فى الماء ـ والمحضر الزيتى يتكون من محاليل أو معلقات البللورات الدقيقة للغاية فى زيت نباتى ـ مثل هذه التحضيرات تكون ثابتة ويمكن تخزينها لمدة طويلة إذا أضيف إليها موانع أكسدة ويمكن تحويل الكاروثينويد النقى المتبلور إلى مستحضرات منتشرة فى الماء أو فى صورة غروية ـ وهذه ليست دائما كافيه للأغراض المطلوبة بسبب انخفاض درجة تركيز الكاروثينويد فيها بالإضافة إلى أن درجة ثباتها ليست جيدة. وأفضل التحضيرات تستعمل فى صورة مستحلب محضر من محاليل زيتية مشبعة للغاية أو محاليل فى مذيب عضوى مناسب سهل التخلص منه، وهذه تسوق فى صورة حبيبات تحتوى على عوامل نشر بالجذب السطحى surface active dispersing agents أو استعمال بروتينات مثبتة مع إضافة موانع أكسدة. والمنتجات الموجودة فى الأسواق تحتوى على ١٠ ٪ كاروثينويد ـ وهى سريعة الذوبان فى الماء فى شكل منتشر عكر. وتختلف بعض هذه المركبات التشييدية فى الألوان التى تنتج منها.

*** استعمالات الكاروتينويدات:**

الاستعمال المباشر فى الأغذية. أهم استعمال لها هو التلوين المباشر للأغذية ـ

وتستعمل لذلك المستخلصات الطبيعية ـ ولكن فى أغلب الأحوال تستعمل الكاروثينوات المشيدة سواء فى قاعدة زيتية أو منتشرة فى الماء. والمستحضرات الموجودة فى قاعدة زيتية خاصة البيتاكاروتين تستعمل بكثرة فى تلوين الزبدة والسمن الصناعى والجبن والمخبوزات المحتويه على دهون ومنتجات البيض الصناعية ومنتجات المخابز والعجائن ومضافات السلطات ومنتجات الألبان البديلة والفشار. والبيتاكروتين ذو لون أصفر برتقالى يذوب فى الزيت أو ينتشر فى الماء وهو ثابت للحرارة والضوء ـ وتستعمل صور بيتاكاروتين وأبو كاروتينال وكانتا كسانتين وجميع صور الاناتو الذائبة فى الماء (نوربكسين) فى تلوين الأشربة الخفيفة وعصائر البرتقال والمثلجات والحلويات والحساء ومنتجات اللحوم.

علف الحيوان (الماشية):

تحتوى المراعى على كمية كافية من بيتاكاروتين تكفى لمطالب الحيوان من فيتامين (أ) وكذلك الحصول على اللون الأصفر المرغوب فى الدهون والقشدة والزبدة. ويحب أن يضاف بيتاكاروتين للأعلاف الصناعية للتأكد من كفاية كمية الفيتامين للحيوان بالإضافة إلى اللون الأصفر فى المنتجات السابق ذكرها.

الطيور:

تمتاز معظم طيور الزينة الملونة بألوان صفراء أو حمراء يوجد الكاروتين فى ريشها ـ لذا يجب أن تضاف كميات كافية من الكاروتينويدات فى أغذية الطيور المحبوسة فى الأقفاص وأفضل مثال هو طائر الفلامنجو المحتاج إلى oxocarotenoid فى غذائه بكميات كبيرة يحصل عليها الطائر الحر من القشريات وبخلاف ذلك فإن اللون القرمزى المميز لهذا الطائر لايظهر.

ولعل أهم مايلتفت إليه فى الإنتاج التجارى لصناعة الدواجن هو استعمال الكاروتينويدات. الكتاكيت تمتص وتخزن الزانثوفيل أكثر من الكاروتين وتحتاج إلى

كميات إضافية من الزانثوفيل فيها للحصول على اللون الأصفر الذهبى فى صفار البيض، وكذلك تلوين الجلد باللون الأصفر المرغوب فى الدواجن فى بعض البلاد. ويمكن استعمال ابوكاروثينويد وكانتاكساتتين لتلوين البيض. وأهم مايمكن استعماله فى هذه الحالة zeaxantin زياكسانتين من الذرة ـ كما أن ثبات القطيفة يستعمل كمصدر لمادة اللوتين lutein فى بعض البلاد.

الأسماك

انتشرت المزارع السمكية (البرك الصناعية) لتربية الأسماك (السالمون وغيرها) ولتلوينها باللون القرمزى تتغذى على كانتاكسانتين، استاكسانتين.

منتجات الصحة العامة والطب:

إن استعمال بيتاكاروتين كمدخل لفيتامين (أ) ـ أمر معروف ـ ويستعمل هذا المركب لتخفيف أعراض مرض الحساسية للضوء بنجاح وخاصة فى الجلد. إذا تعرض لإضاءة شديدة بسبب تكوين (O_2) الأحادى الناتج تشييديا من البورفيرين الحر المتراكم فى مثل هذه الحالات (خاصة erythropietic protoporphyria). عند دخول بيناكاروتين فى الجسم بمستوى عال (حوالى ١٨٠ محجم / يوم) فإنه يترسب فى الجلد ـ فعندئذ يمنع تكوين (O_2) الأحادى. ونظراً لكثرة المنشور والمتزايد عن أهمية بيناكاروتين كمانع أكسدة وفائدة ذلك فى الوقاية من السرطان وغيره من الأمراض فقد نتج عن ذلك ظهور الكثير من مستحضرات هذا المركب فى أسواق التغذية الصحية، وتشمل هذه المستحضرات الكاروتين المبلور ومستخلصات طبيعية من الجزر والطحالب حتى من خلايا الطحالب المجففة مثل طحلب Dunaliella ـ وهذا مما يدعو إلى عدم الشك فى مستقبل الطلب على بيتاكاروتين وغيره من الكاروتينويدات وتستعمل الكاروتينويدات فى مستحضرات صيدلية لهذا الغرض الغذائى بشكل كبسولات وأقراص وأقماع.

نظرة مستقبلية :

يبلغ عدد الكاروتينويدات المعروفة حتى الآن مايزيد على ٦٠٠ ـ ولكن القليل منها ماهو مستعمل فى تلوين الأغذية ـ وبعضها ذات حوامل ألوان طويلة السلسلة تمتص فى موجات أطول فى الطيف ويمكن أن يكون لها معنى فى مجال الأبحاث (أحمر الكريز وبنفسجى شقائق النعمان البحرى) .

فوائدها كعوامل للوقاية ومانعات أكسدة ضد السرطان :

منذ وقت ما توجد محاولات واجتهادات حول إمكانية استغلال بيتاكاروتين ضد السرطان وكذلك لإطالة العمر ـ وغيرها من الأمراض ـ ومن المعروف أن بيتاكاروثين يعتبر الخطوة الأساسية فى تكوين فيتامين (أ) .

وبجانب ذلك فإن فوائد الكاروتينويدات عموما فى التغذية أمر له مايبرره خصوصا عند إمكانية استغلال الكثير من الفوائد المحتملة لتلك التى لم تبحث بعد لهذا الغرض. وتوجد تقارير تبين أن الأشخاص ذوى المستوى المنخفض من بيتاكاروثين فى أغذيتهم أو فى مصل الدم يكونون أكثر عرضه لمخاطر انتشار السرطان فى الجلد والمثانة والرئة .

وقد سبق ذكر فائدة الكاروتينويدات عند تعرض الجلد للأكسدة الضوئية وتشير دراسات أخرى إلى إمكانية فائدة البيتاكاروتين المباشرة فى الاستجابة للنظام المناعى. وهذا قد يبرر احتمال الزيادة المضطردة فى استعمال الكاروتينويدات.

استغلال البروتينات الكاروثينويدية :

تتواجد الكاروتينويدات الحرة بألوان صفراء ـ برتقالى ـ حمراء ـ ولكن توجد فى بعض اللافقاريات البحرية بعض هذه المركبات (استاكسانتين) متحدا مع البروتين بشكل معقد وفى درجات ألوان خضراء ـ زرقاء ـ أرجوانى وكمثال نذكر سرطان البحر الذى يحتوى درعه على معقد بروتينى أزرق ومعقدات البروتينات الكاروثينويدية

تذوب فى الماء وثابتة فى الهواء لمدد طويلة فى درجة حرارة الغرفة. لذا يزداد الاهتمام بها كملونات زرقاء أو أرجوانية أو خضراء.

التقنية الحيوية :

يزداد الاهتمام للحصول على كاروتينويدات طبيعية من الكائنات الدقيقة مثل الفطريات والطحالب وحيدة الخلية والطفرات التى يمكن الحصول عليها. ولكن يجب أن لانغفل منافسة بيتاكاروتين المشيد لهذه المنتجات. ويستغل نوع من الخميرة الحمراء red - yeast (Phaffia - rhodozyma) كمصدر استاكسانتين لتغذية الأسماك ـ ولو أنه توجد بعض التحفظات من حيث هذا الاستعمال. وتعتبر الطحالب الدقيقة مصدرا مستقبليا اقتصاديا مناسبا لانتاج الكاروتينويدات الطبيعية الأمر الذى اهتم به كثير من الدول ـ خاصة اسرائيل واستراليا ذات الأجواء المناخية المناسبة لتربيتها فى برك صناعية مفتوحة للهواء. (راجع ما كتب عن «طحلب Dunaliella» الذى ينمو فى تركيزات عالية من الملوحة لاتستطيع غيرها من الكائنات العيش فيها والتى تعتبر عندئذ ـ كملوثات للانتاج. وقد تلعب طرق الوراثة الحديثة والهندسة الوراثية دورا كبيرا فى هذه الكائنات لإنتاج كاروتينويدات مناسبة السعر تجاريا مثل استاكسانتين زياكسانتين كذلك يمكن استغلال بكتريا التخمرات فى إنتاج ألوان وتذكر محاولة إدخال بعض الجينات فى بكتريات القولون E. coli لحفزها لانتاج بيتاكاروتين فى عمليات التشييد الحيوية خاصة تحويل نوع البكتريا العادى غير المنتج لهذا المركب إلى نوع يمكنه إنتاج كاروتين من E. coli.

الانثوسيانينات والبيتالينات

تنتشر الانثوسيانينات فى النباتات بصورة كبيرة وهى المتسببة عن ألوانها الزرقاء ـ الأرجوانى ـ الأزرق ـ الماجنتا magenta الأحمر ـ البرتقالى بينما البيتالينات تتسبب فى ظهور ألوان حمراء بنفسجية فى بيتاسيانينات beta cyanin وألوان صفراء ـ برتقالية فى البيتاكسانتينات betaxanthin وهى على سبيل الحصر توجد فى فصائل رتبه القرنفليات وفى أزهار نبات القطن وأزهار أصبع العذراء. عموما الأجزاء الخضرية والأزهار والثمار ويتأثر ثبات ألوان هذه المركبات بعوامل بيئية بصورة واضحة وكذلك بعوامل أخرى تتصل بإجراءات التصنيع والمعاملات مثل درجة pH والحرارة، (O_2)، والانزيمات وتفاعلات التكثيف condensedion وقد وجد فى نبات Hydrangea أفراد ذات أزهار حمراء وردية roso - red ـ وهذه الظاهرة تكون أوضح فى تربة مضافة إليها أملاح ألومنيوم فى صورة كبريتات وهذه العوامل بالإضافة إلى تنوع تركيب الانثوسيانيتات يجعل تحليلها الوصفى والكمى تشوبه بعض الصعوبات غير أن سرعة وسهولة استعمال HPLC فى الفصل الكمى للصبغات بدون إجراء عمليات تنقية أولية أدى إلى ثورة فى تحليل الصبغات ونسبة إلى خاصية عدم ثباتها المتأصلة فيها فإن هذه الصبغات، وعلى الأخص البيتالينات تتسبب فى قلة الإقبال عليها كملونات للأغذية. ونسبة إلى تنوع التركيب الكيماوى للانثوسيانينات بمعنى أن بها بعض أفراد عديدة الاستله polyacylated ومزامل لبعضها البعض فقد أضفت هذه الصيغة فى التركيب الكيماوى للانثوسيانينات قدر كبير فى ثباتها مما جعل استعمالاتها كملونات طبيعية يبشر بالكثير والانثوسيانينات والبيتالينات تكاد تكون مقصورة على أنواع العنب المختلفة وعلى البنجر حيث يمكن استعمالها مع تشكيلة من الأطعمة والصيدلاينات ذات خواص فيزيوكيميائية متناغمة تنتج عنها منتجات على درجة عالية من التلوين والجودة، ويمكن زيادة تطبيقاتها العملية بالعثور على

مصادر جديدة وعلى تباينات فى بنائها الكيماوى، وكذلك عن طريق تطور فى عمليات الطرق الصناعية الحالية وفى توليفات الأغذية المناسبة التى تقبل التلوين بها واستفادة من التقدم التقنى الحديث (مثل الاستخلاص والتنقية على نطاق واسع والتقنية الميكربيولوجية والحيوية التى يمكن من خلالها الحصول على مستخضرات أكثر ثباتا ونقاوة وتعتبر الانثوسيانينات من أفضل الصبغات الطبيعية المعروفة وهى منتشرة فى المملكة النباتية. وجميع النباتات الراقية تستطيع أن تنتجها ولو بدرجات متفاوتة من حيث الكمية والنوعية والتعدد ـ ومع ذلك فإن اللون قد لايكون متاحا لسبب الظروف البيئية السائدة التى لاتشجع على ثباتها أو حتى تشييدها ـ أو ـ ربما ـ بسبب عدم الفائدة للتعبير عن وجودها أو ظهورها لجذب الحشرات والطيور على سبيل المثال.

والبيتالينات أيضا واسعة الانتشار وهى صبغات تذوب فى الماء وتتكون من البيتاسيانين الأحمر البنفسجى والبيتاكسانتين الأصفر البرتقالى. وحتى الآن ـ لم تتأكد الوظائف الفسيولوجية لهذه الصبغات فى النبات بالدرجة الكافية ـ ومع ذلك فإن فوائدها عديدة فهى تقوم بدور كبير فى عملية التلقيح بألوانها الجذابة للحشرات والطيور والحيوان مما يؤدى إلى تكاثر هذه النباتات والإبقاء عليها من الفناء ووجودها فى الساق والأجزاء الأرضية يكتنفها بعض الغموض ـ كما أن تراكمها فى أماكن الجروح والإصابات فى النباتات التى تشييدها ـ عادة ما تشير إلى وظائف كمواد نباتية مهلكه phytoalexins حيث تعمل على أن يصبح النبات حاميا لنفسه من التلوث بالفيروس أو الميكروبات. وهذه المنتجات الطبيعية لها دور كبير فى الأكسدة الحيوية وفى الوقاية من الأنزيمات ومقاومة الفيروسات ونمو البكتريا وفى التنفس.

والبيتالينات قد تكون مخزنا لعنصر النتروجين فى النباتات التى تنتجها. والألوان الصارخة فى كل من الانثوسيانينات والبيتالينات تعتبر أساسا للتعريف بها وكذلك لمعرفة مدى قابلية المستهلك للأطعمة التى تلون بها. ومع أن التقاليد والعرف منذ القدم تشير إلى استعمالها أو تقبلها فى الأطعمة إلا أن انتشار استعمالها للتلوين الغذائى بالنسبة لغيرها من الصبغات الطبيعية يكاد يكون محدودا ـ وربما يرجع سبب هذا إلى عدم ثباتها المتأصل فيها وكنتيجة لشدة تأثرها بالوسط الحامضى أو القلوى

(مثل صبغة الكركديه، التى تتأثر بماء الصنبور) وكذلك تأثرها بالحرارة والضوء إضافة إلى انخفاض درجة تلوينها وقلة إنتاجيتها ـ نسبيا ـ وكذلك فإن صبغاتها يزاملها مركبات أخرى مثل مكسبات الطعم والرائحة فى المصدر. وتتداخل فى مدى تقبل المستهلك لها كملونات ـ كما أن الصعوبة والتعقيدات فى طرق استخلاصها وتنقيتها من مصادرها الطبيعية له أثره فى قلة استعمالها نسبيا ـ ولكن نظرا لموقف المستهلك ورجال الصحة والتشريع إزاء المشيدات ومدى سميتها وخطورتها قد يكون مبررا أو حافزا لزيادة الطلب عليها فى المستقبل لتحل محل المشابهات الطبيعية ـ كما أن بعضها له فوائد طبية كعوامل ضد السرطان وأمراض الكوليسترول ـ ويجيز كثير من الدول استعمال صبغات قشر العنب والبنجر فى الأطعمة دون تحفظ.

البناء الكيماوى:

تعتبر الانثوسيانينات مركبات فلافونويدية حيث أنها تتميز بأن تركيبها الكيماوى يحتوى على ١٥ ذره كربون $C_6 C_3 C_6$ ـ وكذلك منشأها التشييدى الحيوى يشابه الفلافونويدات الطبيعية ـ درجة الخلاف أن هذه الصبغات لها قوة امتصاص طبيعية عالية فى الضوء المرأى ـ ويرجع مدى الألوان المصاحبة للانثوسيانينات إلى الاستعاضة الواضحة المتعددة فى النواة الأبوية (parent) فى تركيبها الكيماوى ($C_6 C_3 C_6$) بالإضافة إلى تأثير بعض العوامل البيئية والانثوسيانينات عبارة عن جلوكوزيدات عدد ١٦ انثوسيانيدات طبيعية مختلفة. وهذه عبارة عن مشتقات عديدة الهيدروكسيل والميتوكسيلPolyhydroxy, polymethoxyلأملاح مركب الفلافيليوم (شكل ٥) ويعتبر سكر الجلوكوز أهم شطر جلوكوزيدى شائع بالإضافة إلى بعض السكاكر الأخرى الأحادية (رامنوز ـ جالاكتوز ـ زيلوز ـ ارابينوز) أو سكاكر ثنائية (روتينوز rutinose) سوفوروز sophorose أو سكاكر ثلاثية. وتوجد الانثوسيانينات عادة فى قاعدة كينونويدية quinonoidal فى الأنسجة النباتية حيث تتمركز فى فجوة الخلية فى وسط أو محلول مائى حامضى أو متعادل pH ـ ٢,٥ ـ ٧

وتكون مع الأحماض أملاحا (اكسونيوم) وكذلك أملاح مع الحديد والألومنيوم فى صورة معقدات. ويتوقف اللون على ملح الانثوسياتيدين. وتؤثر الأحماض القوية على هذه المركبات حيث يتحرر الحديد والألومنيوم ويظهر اللون الأحمر. إذا تمت

عملية الحموضة بالتدريج ينتج لون بنفسجى (خليط من أحمر أو أزرق (نبات Centaurea - cyanus يكون اللون أزرقا بسبب وجود معقد الانثوسيانين مع المعدن فى وسط حامضى).

توزيع الانثوسيانينات:

نسبة إلى التنوع فى بنائها الكيماوى يوجد منها مايزيد على (٢٥٠) نوع مختلف معظمها فى مغطاة البذور وبالذات فى الفواكه والثمار اللبية berry والتصبغ berry pigmentation فى النباتات وأجزائها نادرا مايكون نتيجة انثوسيانين واحد (جدول رقم ١١) وأهم المصادر النباتية لهذه المركبات هى فصائل:

Vitacea	ويمثلها العنب.	
Rosaceae	يمثلها الكريز والفراوله وبعض أنواع التوت الخوخ	(plums)
Solanaceae	يمثلها الباذنجان الأسود، نبات استوائى	Tamarello
Saxifragaceae	ويمثلها كشميش	black, red currant
Eri caceae		blue, cran -berry
oleaceae	ويمثلها الزيتون الأسود	
Cruciferae	ويمثلها الكرنب الأحمر	

معظم النباتات التى يتغذى عليها المرء المحتوية على الانثوسيانينات تستبين فيها الألوان المميزة لها بوجود نوع الاجلوكون الموجود فى المركب، ولايجب أن يستبعد بعض الصبغات الأخرى ـ الموجودة أيضا فى النبات مثل مركبات الشالكون chalcon والاورون aurones والكاروتينويدات واليخضور التى لاشك أن لها أثرها فى درجة اللون الأصليه وغزارتها ـ وأكثر الانثوسيانينات شيوعا المحتوية على سيانيدين cyanidin

التشييد الحيوى فى الانثوسيانينات:

يتبع مسار هذا التشييد ماهو معروف من دراسة الفلافونويدات فى النبات. ويتأثر

تراكم الانثوسيانينات بعدة عوامل بيئية منها. الضوء ـ الحرارة ـ الهرمونات النباتية ـ التسميد ـ التهتك الميكانيكى والإصابة بالأمراض ولكن أهم عامل هو الضوء فى المنطقة الحمراء البعيدة far-red حيث أنه ينشط فيتوكروم الصبغة-pigment phytoch-rom الذى يحفز الانزيمات الأمر الذى ينتج عنه تراكم الانثوسيانينات ولايوجد هذا التراكم فى جميع الخلايا التى تشيد الانثوسيانينات حيث أنها تتمركز فى الثمار والأزهار وفى طبقة الاديم وتحت الاديم epi-, hypodernis فى الساق والأوراق وتوزيع الانثوسيانينات داخل أى نسيج نباتى غير منتظم.

ويقترح البعض أن تمركز التشييد الحيوى لهذه المركبات داخل الخلايا إنما يحدث فى جسيمات كروية ذات صبغة عالية فى فجوة الخلية تسمى انثوسيانوبلاستات anthocyanoblasts وهذه الجسيمات منتشرة فى نباتات كل من ذوات الفلقة والفلقتين. يناهض هذا القول أن هذا النوع من الانثوبلاستات يحتوى على تركيز عال من الانثوسياتينات كما أن درجة pH فيها منخفض ومعلوم أن pH المثلى لجميع انزيمات التشييد الحيوى للفلافونويدات قاعدى.

وهناك رأى آخر يقول أن التشييد يتم عن طريق تركيب انزيمى معقد. ويخضع هذا التشييد الحيوى للانثوسيانينات إلى نظام وراثى تتحكم فيه مجموعة من المورثات (الجينات) عن طريق تكوين مخلبيات معينه وغيرها من المركبات.

*** العوامل المؤثرة على الانثوسيانينات وثبات اللون:**

لاتشذ الانثوسينانينات عن غيرها من الملونات الطبيعية فى عدم الثبات المـوروث فيها ـ وعموما فهى أكثر ثباتا تحت ظروف حامضية وكذلك قد تتحلل تحت تأثير عدة ميكانيكيات محتمله ـ لتكوين مركبات غير ملونه مبدئيا ثم ذات لون بنى قد لايذوب فى الماء، وهذا التحلل قد يحدث أثناء عمليات الاستخلاص أو التصنيع أو التخزين.

***علاقة ph بالبناء الكيماوى فى الانثوسيانينات:**

يرجع تحديد اللون فى الانثوسيانينات غير المؤستلة وأحادية الاستلة-non -, monoac

cylated إلى الاستعاضة في الحلقة β في الأجلوكون (راجع شكل ٥) فزيادة استعاضة مجموعة (OH) ينتج عنها لون أزرق بينما تتسبب (OME) الميتوكسيلية methoxylation فى أن تصبح حوامل الألوان أكثر حمرة وكلما زادت درجة الهدرلكسه فى الاجلوكون كلما قلت درجة ثبات الانثوسيانين بينما العكس صحيح هذا إذا زادت درجة الاستعاضة بواسطة (OME). واستعاضة مجموعة ـ OH ـ الحرة بالسكر glycosyelation تزيد من ثبات الانثوسيانين مثل مايحدث بتأثير (OME). لذا فإن الانثوسيانين المحتوى عدد ٢ جلوكوز تكون أكثر ثباتا من حيث تغيير اللون أثناء التخزين أو التعرض للحرارة أو الضوء عن أحادية الجلوكوز. وطبيعة الفضله السكرية sugar - radical لها أيضا تأثير على الثبات فمثلا عصير نبات توت cranberry المحتوى على جلاكتوز أكثر ثباتا أثناء التخزين عن ذلك المحتوى على ارابينوز. وتتعرض الانثوسيانينات فى الوسط المائى لعدة تحولات فى ثباتها الكيماوى ويتوقف هذا على pHفإذا كانت هذه متعادلة أو حامضية ضئيلة فإن الانثوسيانينات تتواجد فى الغالب فى صورة غير ملونة ـ ومع ذلك فإن ثبات لونها على الأخص ـ القاعدة الكينونويديه يزداد بوجود مجموعة اسيل acyl - group مرتبطة مع شطر سكرى فى جزئ الصبغة والانثوسيانينات المحتوية على مجموعتين أسيل أو أكثر تصبح ذات ثبات فائق للغاية فى جميع درجات pH ـ والصبغات التى نزعت منها مجموعة الاسيل يزول لونها فى الحال بمجرد وضعها فى محلول متعادل أو خفيف الحموضة. كما هو الحال فى مسلك الانثوسيانينات الخالية من مجموعة الاسيل ـ وكلما زاد عدد مجموعات الاسيل ازداد اللون ـ وعليه فإنه يلزم على الأقل وجود عدد ٢ مجموعة اسيل للمحافظة على ثبات اللون فى الوسط المتعادل أو خفيف الحموضة ـ ويؤثر شطر الاسيل فى الانثوسيانين فمثلا إذا كانت pH متعادله فإن الصبغة المحتوية على حامض كوماريك cumaric أقل ثباتا من تلك المحتوية على مجموعة أسيل حامض الكافايك caffeic إن التحولات transformation فى البناء الكيماوى التى تتوقف على pH يمكن أن تستغل فى تحليل هذه الصبغات، وكذلك فى صناعة منتجات غذائية محتوية على انثوسيانين. كما أنه يمكن أن تكون هناك تطبيقات عملية على

قدر كبير من الأهمية لمركبات الانثوسيانينات كملونات للأغذية أن .أمكن استغلال كافة الصور للاسيلات العديدة polyacylatad أو استغلال الصبغات المصاحبة للانثوسيانينات co-pigments

تأثير الحرارة:

تؤثر الحرارة فى ثبات الانثوسيانينات شأنها فى ذلك شأن أى تفاعل كيماوى يتأثر بالحرارة فى درجة تحللها سواء فى الأنظمة الطبيعية أو النموذجية model-systeme ويختلف ثبات الانثوسيانين بالحرارة حسب بنائها الكيماوى، وكذلك حسب درجة pH ووجود أو غياب (O_2). وكذلك التفاعلات البينية مع غيرها من المكونات الموجودة فى أى نظام ــ وعلى العموم فإن صور البناء الكيماوى التى تزيد من ثبات pH تزيد أيضا من الثبات الحرارى ــ على سبيل المثال ــ هدركسله الاجلوكون تقلل الثبات بينما الميتاكسايليه والجلايكوسيلية glycosylation والاسله acylastion لها تأثير عكسى.

وقد لوحظ أن درجة الثبات القصوى للحرارة فى وجود (O_2) فى بعض الانثوسيانينات كانت عند pH (١,٨ ــ ٢) بينما لوحظ فى بعضها أن هذه الدرجة القصوى كانت عند pH ٤ ــ ٥ فى غياب (O_2) وقد اتضح أن تركيز الصبغات عديدة التردد polymeric pigments يزداد بازدياد الحرارة ووقت التخزين. ويساهم فى تلوين العصائر والمشروبات الروحية للعنب الأحمر. لذلك فإن البعض يوصى باستعمال درجات حرارة عالية ووقت أقصر للحصول على مدة أطول لبقاء الصبغات فى المنتجات الغذائية المحتوية على الانثوسيانينات.

تأثير (O_2)،(O_2H_2) :

وجد أن الحرارة، (O_2) من أهم العوامل التى تسرع فى هدم الانثوسيانينات. وفعل الأكسدة بواسطة (O_2) قد يكون مباشراً أو غير مباشر فى هذا الهدم ــ وتفقد الانثوسيانينات ألوانها بفعل حامض الاسقربوط بالأكسدة الغير مباشرة بواسطة (O_2H_2) الذى يتكون أثناء الأكسدة غير الهوائية للحامض. وبعض العصائر

المضاف إليها (O_2H_2) تنتج مركبات راتنجية فى شكل رواسب بنية اللون عن طريق البلمرة أو قد يقود ذلك إلى تفاعلات هدم.

تأثير الضوء:

عند تعرض الانثوسيانينات للأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرأى فإنها تفقد ثباتها بسبب تعرضها للأكسدة الضوئية. والانثوسيانينات التى حدثت فيها استعاضه مجموعة c-5. hy droxyl التى تتبلور تكون عرضة للتحلل الضوئى الكيماوى عن تلك التى لم يحدث فيها استعاضة. وتؤثر الصبغات المصاحبة فى هذا التحلل أما بإسراعه أو إبطائه وذلك حسب نوعية هذه الصبغات المصاحبة co-pigment.

تأثير الأنزيمات:

يوجد عدد من الأنزيمات الداخلية فى الأنسجة النباتية endogenous يعزى إليها تغيير اللون بالأكسدة فى الانثوسيانينات. وقد أطلق على هذه الأنزيمات انثوسيانينيز ـ وقد قسمت هذه الأنزيمات إلى مجموعتين حسب نشاطها:

١ ـ جليكوز يديزات وهذه تحلمئ الروابط الجليكوريدية فى الانثوسيانينات وينتج عن ذلك سكر حر واجلوكون وعدم ثبات حامل اللون فى الاجلوكون ينتج عنه تحول تلقائى إلى مشتقات غير ملونة.

٢ ـ اكسيديزات بوليفينوليه polyphenolic - oxidase (PPO) وهذه تؤثر فى الانثوسيانينات فى وجود o-diphcnols عن طريق أكسدة ميكانيكية.

وهذا النوع الأخير منتشر بكثرة فى المملكة النباتية. وتوجد عدة مستحضرات أنزيمية تجارية تحتوى على جلوكوزيد يزات وربما PPO تنتج عادة من الفطريات، وقد استعمل كلا النوعين الناتجين من الفطريات أو مستحضرات بغرض إزالة الزائد من الأنثوسيانينات من بعض المنتجات الغذائية مثل مربى أو جلى التوت الأسودblack berry - والتى كان لونها شديد السواد وغير جذاب. كما استخدمت مستحضرات مشابهة فى صناعة المشروبات الروحية البيضاء من أنواع العنب الأحمر الطبيعية.

ومثل هذه الأنزيمات سواء كانت داخلية أو خارجية قد تتسبب فى مشاكل إذا كان الغرض هو أطول مدة لبقاء الانثوسيانينات وفى هذه الحالة يفضل السلق المبدئى بالبخار قبل أو عند التصنيع أو التخزين أو الحفظ فى محلول مركز (أكثر من ٢٠٪) من السكر لإبطال مفعول هذه الإنزيمات فى الفواكه. ولإبطال مفعول PPO يمكن استعمال (SO_2) وغيره من المواد غير العضوية الكبريتية أو المركبات العضوية. مثل الأحماض الأمينية أو التانينات أو حامض الاسقربوط حيث أن وجود هذا الحامض يحول دون تغيير لون الانثوسيانين. كما أن الجالوتانينا gallotanins تعمل على تثبيت اللون من خلال التصبغ المصاحب حيث أنها تكون معقدات مع الانثوسيانينات عن طريق تفاعلات غير محبه للماء.

NUCLEOPHYLIC - AGENTSW:

تتعرض الانثوسيانينات المحتوية أو غير المحتوية على مجموعة اسيل على الأخص لفعل هذه العوامل فى موضعى c-2، c-4 ـ ومن هذه العوامل الأحماض الأمينية والفينولات ـ الكاتشين catechin، الفلوروجلوسينول phloroglucinol التى تعمل على اختفاء لون الانثوسيانينات. ومركب (SO_2) الذى يستعمل بكثرة فى المشروبات الروحية ويستعمل كعامل مانع للفساد وينتج عنه مركبات إضافية adduets عديمة اللون ـ وهذا التفاعل عكسى ـ وفى هذه الحالة يمكن ضبط pH على درجة ١ (حموضة) للمحافظة على اللون (يتكون مركب معقد بيكبريتبت الانثوسيانين) ـ وهذا المركب ثابت وشطر الكبريت يفترض فيه أنه يثبط الرابطة الجلوكوزيدية فىC-3 وبالتالى يحول دون تحلمؤها ومايتبع ذلك من تكوين نواتج الهدم البنية اللون لذا يحتاط من زيادة SO_2 عن المطلوب حيث أن الدراسات أوضحت أن الكميات الضئيلة من SO_2 تكفى لقصر اللون فى كميات كبيرة من الانثوسيانينات، وقد أوضحت الدراسات أن مفعول هذه العوامل ينعدم إذا وجدت مركبات بها استعاضة فى C -4 بإدخال شطر الميثايل أو الفينايل فى الاستعاضة لتثبيت الانثوسيانين التى يمكن عندئذ استعمالها فى المواد الغذائية ـ حتى الآن لم يعثر إلا على مصدر واحد

طبيعى بلون برتقالى به هذه الاستعاضة فى C -4 (فى قلف نبات ـ صفصاف -wil low)، ولذا فإن ندرة هذه المواد الخام الطبيعية لاتساعد على استغلالها تجاريا مما يشجع البحث عن مصادر مماثلة اقتصادية. وإذا كان الوسط حامضيا فإن الانثوسيانينات تكون ذات شحنة موجبة، ولذا فإنها تكون أكثر مقاومة لعوامل الكتورفيلية -electro phylic مثل الالدهيدات ـ ويتسبب الاسيتالدهيد بمفرده وبعض الالدهيدات فى فقدان اللون فى مستخلصات الانثوسيانين الخـام بمهاجمة الكتروفيليه فـى موضع c-6 ، c-8 .

أنواع السكر ونواتج تحللها:

تعمل تركيزات السكر (فوق ٢٠ ٪) أو الشربات المستعملة فى حفظ الفواكه أو فى منتجات الفاكهة على حماية اللون فى الانثوسيانين ـ ربما لأنها تعمل على خفض درجة مفعول النشاط المائى وتخفيض هذه الدرجة يصاحبه خفض فى درجة تحللها. والانثوسيانينات المجففة فى صورة مسحوق (درجة نشاط مائى) (≥٣,) ثابتة نسبيا فى درجة حرارة الغرفة لعدة أعوام شريطة أن تحفظ فى أوعية محكمة القفل. ومما يسرع فى تحلل الانثوسيانينات أنواع السكر ونواتج تحللها إذا كانت بتركيز معين (١٠٠/ ج م) أو ربما فوق هذا التركيز. ودرجة فعالية هذا التحلل المتسببة من سكر الفاكهه وسكر اللبن والارابنيور والسربوز sorbose أكبر من درجة فعالية التحلل المتسببه من سكر القصب أو المالتوز.

ونسبة تحلل الانثوسيانينات متلازمة مع النسبة التى يتحلل فيها السكر نفسه حيث تنتج مركبات من نوع الفورفورال ومنتجات هذا التحلل فى السكر نفسه تكون مع الانثوسيانين معقدات بنية اللون ولانغفل عن فعل (O_2) الذى يساعد على تحلل السكر أو مشتقات السكر.

صبغات المصاحبة:

ذات اللون الأصفر الباهت التى يبلغ عددها أكثر من ٦٠ مركـب دائما تصاحب الفلافونويدات إن وجود الانثوسيانينات كافة فى فجوة الخلية لايعفيها من كونها

مرتبطة ـ أيونيا بالأحماض العضوية الاليفاتية مثل أحماض المالونيك ـ الماليك ـ أو الخل ـ وهذه الاتحادات أو التفاعلات البينية interaction ينشأ عنها تثبيت للألوان في الخلايا الحية ـ والامتصاص الفيزيائى لكاتيون (flavylium) الفلافيليوم أو امتصاص قاعد الكينوتويدات المتعادلة أو الأيونية) على سطح مناسب يمكن أن يكون وسيلة لتثبيت حوامل اللون بانتزاعها من المحلول الأم، وبالتالى تمنع الخسارة فى اللون المتسببة من هذه التفاعلات الرطبة (hydrated) ومن المحتمل أن يكون ثبات الانثوسيانين مع البكتين ناتج من هذا التفاعل ـ وهذا يفسر الثبات الفائق لمستخلص الانثوسيانين المتحصل عليها من أزهار نبات Cletoria ternata المستعمل فى تلوين عجائن الأرز في آسيا ـ وهذا الثبات يعزى إلى امتصاص خواص اللون على النشا الموجود فى الأرز الجلوتينى (أرز محتوى على جلوتين) وتكون الانثوسيانينات معقدات ضعيفة مع مركبات عديدة مثل البروتينات والمواد القابضة، وكذلك مع فلافونويدات أخرى أو عديدات السكر فيما يطلق عليه تزاوج طبيعى بين الجزيئات intermolecular co- pigmendation.

معظم هذه المركبات عديمة اللون ـ ولكنها عندما تتعقد مع الانثوسيانين فإنها تعمل على غزارة اللون فى حوامل الألوان. إذا كان تركيز الصبغة عاليا نسبيا فإن الانثوسيانينات نفسها قد تعمل عمل الصبغة المصاحبة وتساهم فى تفاعلات ذاتية مصاحبة self - association reactions بل أبعد من ذلك حيث يحدث منافسة بين فعل الصبغة المصاحبة والتفاعلات الذاتية المصاحبة (بين الصبغات نفسها) ويمكن توضيح ذلك عندما يكون تركيز الانثوسيانين فى العنب منخفضا فإن إضافة الروتين rutin كصبغة مصاحبة تعمل على تقوية اللون ـ ولكن هذا اللون تقل غزارته بازدياد تركيز الانثوسيانين. تأثير الصبغات المصاحبة سواء كان التفاعل داخل الجزئ نفسه intramoleular أو بين الجزيئيات intermolecular إنما يعزى إليه أولا التلوين فى أنسجة الأزهار والثمار، وكذلك فى عصير الفواكه حيث أن الانثوسيانين بمفرده عمليا عديم اللون فى درجة pH هذه المنتجات.

وتقليل غزارة اللون فى العصائر المحضرة من عجائن الفواكه المعاملة بالأنزيمات عن تلك العصائر المحضرة بطريقة العصر بدون معاملات انزيمية هو أن عدم تفصص (عدم تجزئة) مكونات الحلية المتعددة (قلويدات ـ فلافونويدات ـ أحماض أمينية مواد نيوكلوزيدية nucleosides، قد يساهم فى التصبغ المصاحب مع الانثوسيانين إلى درجات مختلفة. والفلافونويدات كصبغات مصاحبة توجد دائما متحدة مع الانثوسيانينات، وذلك بسبب تشابهما فى التشييد الحيوى. والفلافونويدات عديدة التردد والانثوسيانينات تلعب دوراً هاماً فى تلوين الأعناب وعصائرها.

كما أن المواد القابضة (فلافونيويدات مركزه) لها تأثير وقائى على الانثوسيانينات ويوجد عدد قليل من المواد المثبتة للألوان فى الانثوسيانينات ـ ولكن المستعمل منها ـ عمليا ـ قليل ـ منها quercetin propyl - gallate, thiourea وكذلك cystein وهذا يستعمل فى بعض أنواع العنب على درجة حرارة أقل من ٧٥°م وأيضا كعامل مختزل أو مانع لفعل أنزيم PPO. وحامض الاسقربوط يمكن أن يؤدى وظيفة تثبيت للون وذلك فى حالة تأكسده بواسطة PPO ولكنه فى نفس الوقت قد يعمل كعامل غير مثبت لكونه يؤكسد الانثوسيانين بطريق غير مباشر بواسطة المنتجات الناتجة من تأكسده.

ويعمل حامض الطرطريك (وغيره) على حماية الانثوسيانينات من التلف حيث أنها تعمل كعامل ملطف للحموضة أو كعامل مانع للأكسدة. وإضافة المركبات الفينولية (الروتين). وحامض القهوة caffeic تثبت بدرجة ملحوظة اللون الأحمر فى عصير البرتقال (أبودمه) وغالبا ماتتكون صبغات مصاحبه ولعل أفضل مايقال فى تثبيت الانثوسيانينات هو تكوين معقدات (مثل الامتصاص السطحى-surface absorp tion أو الصبغات المصاحبة بين الجزيئات intermolecular أو تفاعلات التكثيف -con densation (بواسطة المواد القابضة أو البروتينات وغيرها من الفينولات).

الاستخلاص والتنقيه:

تتوقف طرق استخلاص وتنقية الانثوسيانينات على الغرض المطلوب من

الاستخلاص على طبيعة المصدر الطبيعي. فإذا كان الغرض هو الدراسة التحليلية مباشرة (كما ونوعا) فإنه يفضل اختيار الطريقة التى بموجبها يمكن المحافظة على الصبغات بحالتها الطبيعية قدر الإمكان (أى كما لو كانت فى الخلية النباتية). أما إذا كان المطلوب من الاستخلاص هو الاستعمال التطبيقى كملونات أغذية فإن الحصول على أكبر كمية من محصول الصبغة وقوة تلوينها وثباتها تأتى فى الدرجة الأولى من الأهمية، ويجب أن يؤخذ فى الاعتبار أن تكون عمليات الاستخلاص والتنقية بعيدة عن التعقيد وضياع الوقت وتكون قليلة التكلفة ما أمكن. إن الإلمام بتأثير العوامل المختلفة على البناء الكيماوى للانثوسيانين أمر حيوى. وهذه المنتجات الطبيعية تكون عديمة الثبات فى وسط متعادل أو قلوى ـ لذا ـ عموما ـ تجرى عملية الاستخلاص بواسطة مذيب عضوى حامضى يستطيع أن يهتك أغشية الخلية النباتية، وبالتالى تحرير الصبغة القابلة للذوبان فى الماء.

توجد خطوات عامه معروفة ـ ميكانيكية ـ قبل استعمال المذيب لتجهيز العينة للاستخلاص (التنظيف ـ طريقة التعبئة فى جهاز الاستخلاص). إن المذيبات المستعملة ـ عادة الكحولات المحتوية على نسبة بسيطة من الأحماض المعدنية ($\leq$ 1 % -Hcl) ويلاحظ أن كحول الميثانول يحتوى على درجة سمية ـ لذا يستعمل كحول الايثايل (ولكنه أكثر تكلفة). وقد تستعمل أحماض اليفاتية ضعيفة (النمليل ـ خليك ـ ليمونيك ـ ترتريك) ويلاحظ أن الاستخلاص بالكحول وغيره من المذيبات العضوية قد ينتج عنه مصاحبة الانثوسيانين لبعض ملوثات الخلية التى قد تؤثر على ثبات الانثوسيانين وتحللها وجميع الانثوسيانينات تذوب فى الماء، ولكنها لاتذوب فى المذيبات التى لاتحتوى على مجموعة الهيدروكسيل mon - hydoxyl مثل الاثير ـ الاسيتون ـ الكلوروفوم ـ والطرق المتبعة للحصول عليها تشمل التطرية maceration أو النقع soaking فى كحول الايثايل أو الميثايل المضاف إليه حامض معدنى مثل Hcl كما أمكن ترسيب الانثوسيانينات على شكل أملاح زرقاء اللون من عصير الفواكه بواسطة خلات الرصاص ومحلول هيدوكسيل الألومنيوم، ويلى ذلك غسيل الراسب بمحلول الايثانول (٨٠٪) ثم فصل الراسب بواسطة الطرد

المركزى بعد ذلك يذاب الراسب فى (ن. بوتانول) مع Hcl وفصل الشوائب بأثير البترول ثم إجراء تحليل مائى للطبقة المائية بواسطة 2N Hcl لبضع دقائق لتحويل الصبغات المعقدة التركيب إلى أشكالها البسيطة من الانثوسيانينات التى يتم تركيزها باستخلاصها بواسطة كحول ايزواميل isoamyl ـ عند استعمال الفصل اللونى العمودى تغسل الشوائب باذابتها فى محلول مائى من كحول الميثايل المضاف إليه آثار من Hcl.

التنقية:

تجرى التنقية لأغراض التحليل بواسطة الفصل اللونى واهمها الفصل الورقى ـ والأفضل استعمال HPLC أو الفصل العمودى أو الفصل بالتبادل الأيونى باستعمال الراتنجات.

توجد الانثوسيانينات فى منتجات الفاكهة المجهزة أو المخزونة بصورة متعددة التردد جزئيا مما يزيد فى صعوبة تقديرها ووجود انثوسيانينات معينة قد يستخدم فى الكشف عن غش عصير فاكهة ما بعصائر أخرى، وذلك لاحتواء الأخيرة على مضمون صبغى يساعد فى الكشف عن العصير الحقيقى authentic ولايقتصر تقدير الانثوسيانينات وصفيا بل يمكن فى بعض الحالات تقدير الكمية المضافة. وأحيانا يصعب التفرقة بين الانثوسيانينات المضافة وتلك الموجودة أصلا فى العينة intrinsic.

الاستعمال والمصادر الحالية والمستقبلة:

يتوقف مدى استعمال الانثوسيانينات فى المستقبل على مدى الاعتماد عليها بصفة مضمونة منتظمة عند الحاجة إليها ـ وليس من المحتمل فى القريب العاجل أن تكفى المصادر الحالية الطبيعية للاستغناء عن المركبات المشيدة أو الشبيهة بالطبيعة ـ على الرغم من احتمال سميتها وعزوف الجماهير عن استعمالها على الرغم من صفاتها الجيدة ونقاوتها وخواصها التى يمكن تحويرها بدرجة كبيرة والتحكم فى معالجتها، وقد يقتضى الأمر ـ فى حالات متعددة إجراء اختبار السميه عليها من آن

لآخر ـ وهذا يكلف الكثير بخلاف المنتجات الطبيعية التى ليست بحاجة لهذا النوع من الاختبارات. ويكون العنب – إنتاج العالم من الفاكهة كمصدر للانثوسيانينات واقتصاديا فإن أفضل استغلال لها ـ هو الحصول على المادة المطلوبة كمنتج ثانوى ـ وأفضل مصدر فى هذه الحالة هو العنب بعد الحصول على العصير المستخدم كشراب ثم استخلاص اللون من تفل pomace العنب ـ وغيرها من أنواع التفل فى مصادر فاكهة أخرى مثل تفل cranberry حيث يتبقى ٤٠ ٪ من الانثوسيانينات فى المادة المعصورة المتبقية بعد الحصول على العصير. ويوجد فاكهه استوائية Sensepalon dulcificum (توت أحمر) تعرف بأنها الفاكهة المعجزة تحتوى على miraculin محسن للذوق الذى تجرى عليه حاليا اختبارات تحلية المواد ـ حيث يحصل منها على انثوسيانين كمنتج ثانوى. كما استغل الكرنب الأحمر ونوع من التوت -bilber ry. وزراعة المحاصيل بقصد الحصول على ألوان فقط غير اقتصادى ولكن توجد مصادر طبيعية أخرى غير مكلفة فى الزراعة بقصد اللون فقط مثل الكرنب الأحمر. وتختلف مستحضرات الانثوسيانينات فى صفاتها من مصادرها الطبيعية كثيراً حيث أنها تحتوى على منتجات طبيعية أخرى متحللة متكثفه ذات ألوان مثل المواد القابضة والصبغات المصاحبة وغيرها من الشوائب التى تستخلص مع الانثوسيانينات، وقد أمكن الحصول على مستحضرات انثوسيانينات ثابتة ونقية لحد ما بكمية كبيرة فى مزارع الخلايا من أشجار الحور Lopulus والصفصاف والجزر والعنب ونبات -Eu phorbia millii.

زراعة الأنسجة ـ التقنية الحيوية:

إن تطبيق هذا النوع من التقنيه للحصول على مستحضرات انثوسيانينيه يتوقف على قلة التكلفة ومطابقتها للتشريعات. وتتعرض مستحضرات الانثوسيانينيات المستعملة فى الأغذية كملونات لنفس المصير الذى يحدث للصبغات الداخلية (فى داخل الخلية) حيث أن إضافتها للأطعمة تعمل على تشجيع تفاعلات مع المكونات الداخلية قد تؤدى إما إلى ثباتها أو إلى عدم ثباتها. وما يترتب على ذلك من حيث جودة المنتج. ويمكن من خلال الاختيار الجيد والتوليفه الجيدة formulation للملونات

معينة واختيار المراحل المناسبة أثناء تجهيز التوليفة وخطوات التصنيع التى يتم فيها إضافة الملونات أو غيرها من المكونات وكذلك الرقابة control والملاحظة أثناء التصنيع وشروط التخزين الجيد فإنه يمكن الوصول إلى منتجات عالية القيمة الاقتصادية إن المجالات التى تستعمل فيها الانثوسيانينات وغيرها من الصبغات الطبيعية ـ متعددة وعلى سبيل المثال لا الحصر فى الحلويات (الكاندى) مستحضرات الفاكهة ـ مسحوق المشروبات الجافة (أقراص) القشدة ـ المثلجات، تستعمل الانتوسيانينات فى الأطعمة عالية الحموضة بنجاح مثل المشروبات الخفيفة والمربى والجلى ـ كما أنها تساعد فى عملية الإنضاج أثناء التخزين والتعتيق aging وفى الحالات التى تستعمل فيها الصبغات الأصلية بمفردها على أساس إنها المصدر الأساسى للتلوين فإن الحصول على مواد خام ذات ألوان غزيرة ضرورى للتأكد من أنه فى حالة تلف بعض هذه الصبغات أثناء التصنيع أو التخزين تكون هناك كميات إضافية كافية لتعويض الخسارة الناتجة من هذا المتلف عند تلوين المنتج باللون المطلوب.

فقدان اللون فى هذه المركبات (الفلافونويديه) راجع إلى التلوث بالمعادن (حديد) فمثلا الكاتيشول catechol ينتج لوناً أخضراً بينما البيرو جالول ينتج لوناً أزرقاً فى وجود الحديد. وعموما فإن الفلافونويدات فقيرة فى إظهار اللون ـ وفيما عدا كونها قد تكون مصدرا لإضعاف اللون فإن مساهمتها فى تلوين الأغذية بسيطة. ويختلف الوضع بالنسبة للانثوسيانينات خاصة إذا كانت قد تحولت إلى صورة oxonium فإنها تكون شديدة اللون.

ويتوقف اللون فى هذه الحالة على pH فكلما كانت عالية تزداد كمية المركبات الناتجه من التحول والتى تعمل على تخفيف اللون. ووجد أن تحلل الصبغة يتوقف على نسبة هذه المركبات فى الصبغة. وفى دراسة على المواد الملونة فى الفراولة إذا كانت على شكل مربى أو محفوظة أن هناك فقداً كبيراً فى الصبغة أثناء التصنيع ولكن المنتج يظل أحمرا حيث أنه تحت الظروف العادية تتمتع الفراوله بكمية كافية من الانثوسيانين تجعلها قادرة على فقد ٩٠٪ من الصبغة.

ووجد أنه إذا كانت درجة الحرارة منخفضة أثناء التصنيع فإنه يمكن المحافظة على (١٠٪) من اللون. بعض أنواع الفاكهة مثل الفراولة والكريز والعنب والبرقوق الارجوانى والاس وغيرها ذات ألوان حمراء إلى زرقاء أرجوانيه ـ وهذا يتوقف على عوامل ثلاثة (١) تركيز الانثوسيانينات ـ (٢) نوع الانثوسيانين (٣) تأثير الصبغات المصاحبه وعموما فإن غزارة اللون ما هو إلا انعكاس لتركيز الصبغة ففى بعض أنواع البرتقال (أبو دمه) وجد أن التركيز ضعيف (٠,١٪) وفى أنواع أخرى (١,٥٪) حيث كان اللون فى هذه الحالة الأخيرة غزيراً ـ وهذا يرجع إلى التركيز كذلك فإن نوعية الانثوسيانين له تأثير على تدريج اللون كما هو الحال فى نبات الجيرانيوم القرمزى والورد الأحمر ونبات العائق.

والألوان الزرقاء الموجودة فى الطبيعة (نبات العائق والقنطريون) تدوم إذا استخلصت الصبغة بواسطة أحماض مخففة. اللون الأزرق فى الأجزاء الحية مرجعه قدرة بعض المركبات الموجودة فى العصير الخلوى لتكوين معقدات عند درجة pH العصير الخلوى، وهذه المركبات تتحلل بسرعة عند الاستخلاص مما يعمل على إظهار الكاثون.

*** الانثوسيانينات الحمراء فى الطب:**

تكثر علل القلب لدى الفرد الأمريكى عن الفرد الفرنسى ـ حيث أن الأخير يتعاطى أضعاف الفرد الأمريكى من المشروبات الكحولية (الفرنسى يتعاطى ٨٠ لتر والامريكى ٨ لتر فى العام) من العنب الأحمر ـ وكذلك فإن الفرنسى لايتعرض كثيرا لانسداد الشرايين مع أن الجبن الفرنسى وتقانق الكبد تحتوى على كمية من الدهن أكثر من اللحم الأحمر الأمريكى ووجد أن العنب الأحمر يحتوى على فلافونويدات فينولية تعمل كعامل مضاد للأكسدة حيث أنها تقتنص شطر O_2. ووجد فى المعمل أن مركبات العنب الأحمر تحتوى على resveratol epicatechin, quercitin التى تعمل على حماية LDL - cholestrin ويكفى كوبان من عصير العنب الأحمر يوميا لحصول المرء على نصف الكمية المطلوبة من الفلافونويدات.

ولاتزال الأبحاث تجرى على فائدتها فى عدم ترسيب مركبات الكالسيوم فى الشرايين.

البيتالينات Petalains

يوجد منها الآتى:

١ ـ بيتاكسنتينات صفراء

٢ ـ بيتاسيانينات حمراء حسب نوعية الاستعاضه فى جزئ حامل اللون.

وجميع البيتالينات توجد فى صورة جليكوزيديه glycosylated وتوجد من البيتاسيانينات ـ حتى الآن أكثر من ٥٠ نوعا معروفه التركيب مشتقة من الاجلوكونات بيتانيدين وايزوبيتانيدين. وأكثر البيتاسيانينات شيوعا هى الموجودة فى صورة جليكوزيد البيتانيدين ويطلق عليها بيتانين كما هو الحال فى البنجر والشطر الجليكوزيدى الأكثر شيوعا هو الجلوكوز ـ وبدرجة أقل شيوعا السوفورز والرامنوز. وقد تحدث الاسله acylation فى الصبغة حيث توجد مجموعة الاسيل acyl فى رابطة مع شطر السكر. وأمكن التعرف على ٤٠ مشتق اسيلى acylated ـ أكثرها شيوعا تشمل الكبريتيك ـ المالونيك الكوماريك ـ القهويك وغيرها .... أما فى البيتاكسانتينات فإن الاستعاضه تكون أمينيه أو أمينويه amine, amino كما هو الحال فى مركب vulgaxanthin I الموجود فى البنجر حيث تكون الاستعاضه بحامض الجلوتاميك ـ بينما فى نبات التين الشوكى Opuntia - ficus - indica فإنه يحتوى على شطر برولين proline فى مركب انديكاكسانتين بالاضافة إلى بيتاكسانتينات أخرى تحتوى على جلوتامين glutamin، مثيونين methionene، ثيرامين tyramine، دوبا DOPA.

التوزيع:

على النقيض من الانثوسيانينات فإن البيتالينات قليلة الانتشار فيما عدا فصائل نباتيه محدودة فى ذوات الفلقتين. كذلك يوجد بعضها فى الفطريات (الفطر

السام Amanita) وهى تشبه الانثوسيانينات فى كونها تتراكم فى فجوة الخلية فى الأزهار والفاكهة والأوراق ـ وفى السيقان وفى تركيزات عالية فى الأجزاء الأرضية (البنجر) والتين الشوكى والصبار cacti وفى نبات pokeberry, cockscomb كما هو معروف فإن كلا من البنجر والتين الشوكى تؤكل طازجة أو يوجد البيتانين وهو البيتاسيانين/ بيتالين بتركيز ٧٥ ـ ٩٥٪ من مجموع محتوى البيتاسيانين والنسبة الباقية صبغات مصاحبة. واللون الأساسى الأصفر فى البنجر هى صبغات vulgaxan-tin فلجاكسانتين.

التشييد الحيوى:

يتوقف هذا التشييد على عدة عوامل: الضوء والحرارة وعلى مدى وجود أو غياب البادئ precursor وكذلك وجود سيتوكينين، حامض abscicic ومركبات فينولية أخرى. وأهم هذه العوامل هو الضوء ـ وهو ضرورى لتخليق الصبغة فى نبات الامارانثس Amaranthus ولكن ليس فى غيره (مثل البنجر). ويشجع وجود سيتوكينين (على الأخص كاينتين Kinetin تشييد البيتالينات. غالبا عن طريق المورثات (الجينات) حتى فى الظلام.

علاقة اللون بالبناء الكيماوى:

يتأثر ثبات اللون فى البيتالينات بعدة عوامل مختلفة متداخلة مع بعضها (الحرارة، pH، O_2، النشاط المائى (Aw)، الضوء) وهذه العوامل تؤدى إلى تقلص استعمال البيتالينات كملونات للأغذية ـ وعموما فإن اللون الأحمر فى محاليل البيتانين لاتتغير فى pH (٣ ـ ٧) ولكن تحت pH (٣) يتغير اللون إلى بنفسجى. وإذا كانت (٧) يتحول إلى أزرق وهذا راجع الى تحول باثوكرومى bathromic shift فى طول موجة الامتصاص. وتصل الزرقة أقصاها فى pH (٧) وإذا كانت pH (١) يحدث إنخفاض فى غزارة اللون لذا فإنه عند التصنيع يراعى درجة pH.

والتغير فى هذه الألوان من أزرق إلى أصفر سببه القلويه والتحلمؤ القلـوى

للبيتانين ـ وعدم ثبات اللون الناتج من الحرارة هو العامل الأساسى المانع لاستعمالها فى الأغذية ـ كما أن للماء دخل كبير فى هدم البيتانين، وعلى سبيل المثال فعل الحرارة خاصة فى وجود O_2 أثناء التخزين أو التصنيع يشجع تحلل البيتانين تحول غير عكسى.

تشترك كل من البيتالينات والانثوسيانينات فى كونها عرضه للتحلل بمصادر الإشعاع المختلفة الأشعة فوق البنفسجية ـ الضوء المرأى ـ أشعة جاما ... الخ). وهناك مايدل على أن هذه الصبغات يحدث بها تفاعل ضوئى كيماوى يكون لعنصر O_2 دخل فيه. أيونات المعادن التى تحتويها مكونات الأطعمة كملونات من الأجهزة المستعملة فى التصنيع قد تعمل كعوامل مؤكسدة (حديد ـ نحاس ـ صفيح ـ الومنيوم) بتركيزات ١٠٠/ج م تعمل على إسراع تحلل البيتانين فى محاليله المشبعة بعنصر O_2 عند pH (٥) والنحاس أهمها فى التأثير. وتعمل أيونات المعادن كمانح أو مستقبل للالكترونات ـ وحسب أكسدتها قد تتسبب فى تلف حوامل الألوان فى البيثانين وما يتلوه من فقد اللون ـ وذلك بسبب التغير الذى يطرأ على البناء الكيماوى لهذه الحوامل.

وحيث أن البيتانين (البيتالينات عموما) حساسة للأكسدة فإن مواقع الأكسدة قد يكون لها تأثير فى ثبات الألوان. ولم يكن هناك أى تأثير وقائى لحامض الاسقربوط (بتركيز ١٠٠/ج م) وعندما وصل تركيز الحامض إلى ١٠٠٠/ج م) فإن مدة بقاء الصبغة الحمراء قلت حيث أن الحامض قام بعمل مؤيد للأكسدة ـ كذلك فإن الفاتوكوفيرول α - tocopherol لم يكن له تأثير وقائى. وحامض الليمونيك بتركيز (١٠٠٠٠/ج م) كان له فائدة فى ثبات البيتانين بمقدار ١,٥ ضعف النشاط المائى Aw كان له أيضا تأثير فى ثبات اللون ـ كلما قلت هذه الفاعلية (مثلا من ١ ـ ٠,٧) ازدادت درجة الثبات بمقدار أربعة أضعاف.

والنشاط المائى المنخفض ربما يعمل على زيادة ثبات البيتالينات حيث أنها تقلل حركة التفاعل أو تقلل ذوبان O_2. وكما هو الحال مع بقية المنتجات الطبيعية فإن

الأنزيمات التى تعمل على فقدان اللون لها تأثير فى ثبات البيتالينات، وهذا التأثير يتوقف على درجة الحرارة، O_2، pH ـ وتوجد أدلة على تأثير هذه الأنزيمات فى فقدان اللون كما يظهر من دراسة فى أنسجة البنجر. ونشاط أنزيمات فقدان اللون يمكن توضيحه فى أنسجة البنجر تحت الخلوية subcellular المستخرجة من البنجر. وهذا النشاط يوجد بدرجة ملحوظة مركزة فى أنسجة البنجر ذات التركيز العالى فى الصبغة أى فى تلك الأجزاء من البنجر البعيدة من طبقات الأديم. ووجد أن الأنزيمات تنجذب إلى جدار الخلية. ويجب ملاحظة هذا النشاط الأنزيمى أثناء عمليات الاستخلاص والتنقيه والتركيز والتصنيع، وقد تستعمل الحرارة لمنع هذا الفعل الأنزيمى التى تعمل كعوامل مساعدة للتفاعل.

الاستخلاص والتنقية:

تنص بعض التشريعات الدولية على أن الحصول على مستحضرات بيتالينات تقتصر على عصير البنجر المركز الناتج من تركيز العصير لدرجة ٦٠ ـ ٦٥٪ تحت التفريغ من الكمية الأصليه للمواد الصلبة من مسحوق البنجر الناتج من التجفيف بالرزاز أو التركيز بالتجفيف التجميدى freeze drying. عادة يحصل على عصير البنجر بالعصير الهيدروليكى ثم ضغطها pressed وعصيرها للحصول على العصير بعد الترشيح، والكمية المتحصل عليها بالعمليات التقليدية من البيتالينات قد تصل إلى ٥٠٪ من البنجر ما لم تستعمل أنزيمات النقع macerating enzymes لتسهيل عملية العصير.

وقد أمكن الوصول إلى ١٠٪ عصير بنجر باستخدام (أجهزة) الانتشار المستمر continuous diffusion وحيث أن المنتجات التجاريه عادة تكون غير نقية فإنها تختلف فى ألوانها ـ وهذا يتوقف على نسبة الصبغات المستخلصة وغالبا ما يصاحبها نكهة أو رائحة البنجر وطعمه. واستخلاص وتنقية البيتالينات من المستخلص النباتى الخام تختلف حسب الغرض (إجراء تحليل نوعى أو وصفى أو كمى)وتستعمل طريقة التبادل الأيونى باستعمال الراتنجات الحامضية ـ وغالبا ما يستفاد من HPLC فى هذه الدراسات. نستخلص الصبغة الحمراء من البنجر بواسطة

الماء ـ كذلك يستعمل خليط من الماء والكلوروفورم والفورمالين مع إضافة كلوريد بنزالكونيوم benzalkoniam ويجرى غسيل الصبغة بخليط من الميثانول وحامض الفورميك (٣ + ٢). ويستعمل حامض الكبريتيك قوة (IN) للكشف عنها فى اللحوم.

ويلاحظ أنه يمكن تحويل البيتاتين الأحمر الأرجوانى فى البنجر إلى اللون الأصفر بالاختزال، ويمكن أكسدته إلى لون أحمر ببطء إذا ترك فى درجة حرارة الغرفة أو إذا كان الوسط شديد القلوية ـ كما يمكن استعمال PPO الموجودة فى الشاى فى تثبيت لون صبغات البنجر حيث أنها تعمل على تعطيل الفعل الانزيمى فى صبغات البنجر وتكوين معقدات ذات لون بنى (التفاعل الانزيمى فى أوراق الشاى الخضراء ذات اللون الأخضر).

الاستعمالات والإمكانيات المستقبلية:

يعود استعمال البياليات كملونات للأغذية إلى أواخر القرن التاسع عشر عندما استعمل عصير نبات pokeberry الذى يحتوى على البيتانين لتلوين الخمر الحمراء الأكثر قبولا لدى بعض الناس ـ وقد منع هذا الإجراء بسبب التشريعات التى تنظم الغش فى الأغذية.

وفى التشريع الحالى يقتصر استعمال البيتالين كملون فى المركزات أو المسحوق المتحصل عليه من المستخلص المائى للبنجر مما يجعلها مصدرا اقتصاديا مناسبا والملونات التجارية للبنجر تحتوى على ٤ و ـ ١٪ من الصبغة محسوبه على أنها بيتانين وعلى ٨٠٪ سكر، ٨٪ رماد، ١٠٪ بروتين وتختلف الألوان فى مستحضرات البنجر حسب احتوائها على بيتاكسانتين الصفراء (أى أن اللون يختلف حسب صنف البنجر ونوعيته وعمره أثناء الحصاد وطريقة استخلاص الصبغة).

ويمكن أن تزداد كمية الصبغة فى ملونات البنجر الخام إذا أمكن تخفيف القيود (أو إلغاؤها) التى تحد من استعمال الصبغات النقية. ويمكن إجراء عمليات التنقية

على نطاق تجارى صناعى بالاستفاده من طرق الفصل اللونى ـ وقد استعملت لتنقية مستخلصات البنجر بالتخمر استعمال فطريات Asparagillus- niger,Candida utilis, Sacchuromyces oviformis مما ينتج عنه مستحضرات ذات ثبات أفضل وبدون نكهه ـ ومستحضرات البنجر الميكروبيولوجية النقية ميكروبيولوجيا أمكن استعمالها فى مستحضرات صيدلية ـ ويمكن خلط البنجر مع غيرها مثل الاناتو إلى الوصول إلى لون الفراوله.

إن دراسة العوامل التى تؤثر على ثبات اللون فى صبغة البنجر يمكن الاستفادة منها فى تلوين منتجات ذات عمر أطول أو التى تستعمل فى حالة جافة أو المحفوظة فى علب بوسائل تقلل تعرضها للضوء أو الرطوبة أو مفعول O_2 أو التعرض لحرارة عالية لمدد طويلة ـ وإذا احتاج الأمر إلى استعمال حرارة أثناء التصنيع يمكن تقليل تحلل الصبغات بإضافة مواد ملونة بعد الانتهاء من استعمال الحرارة بوقت قصير من انتهاء العملية. وتستعمل ملونات البنجر فى الكاندى الجاف واللبان ومنتجات الألبان ـ الزبادى والمثلجات. والسلطات والحلويات ـ الكيك ـ الكحك ـ الرقائق ـ بدائل اللحوم ـ الأشربة الخفيفة.

ملونات متفرقة

*** انثوسيانينات مستعاضة فى الحلقة B بالاسيل:**

منذ سنين عديدة كان الاعتقاد السائد هو أن الانثوسيانينات يكون السكر منها فقط مستعاض فى الحلقة (A) ـ وهذا المفهوم كان يدعو للدهشة حيث أن الاستعاضة فى الحلقة B معروف فى مجموعة الفلافوتديدات الصفراء القريبة الصلة بها. وأول استعاضة فى الحلقة B تم اكتشافه فى نبات لوبليا Lobelia ومن ذلك الحين اكتشف صبغات مشابهة فى نباتات فصائل المركبة والزنبقية والبقولية غيرها.

من الفصائل ومثال ذلك

١ـ Tradescantia - pallida

٢ـ Clitoria ternata

٣ـ Ipomea tricolor

٤ـ Zebrena pendulata

ويتطور طرق تعيين البناء الكيماوى بواسطة أجهزة

١ـ Fast - atombombard ment (FABS)

٢ـ H - H correlated massspectroscopy

سوف يمكن اكتشاف العديد

وهذه الانثوسيانينات المؤسلة ذات أهمية كملونات حيث أن عملية الأسلة عادة تزيد ثبات الصبغات فى الوسط الحامضى كما هو الحال فى صبغات البطاطا كذلك يمكن أن تتحول الانثوسيانينات عديمة اللون إلى مركبات ملونة فى درجة PH

مناسبة. وتوجد منتجات تجارية تستعمل كملونات أغذية من نباتات مثل الكرنب الأحمر ونباتات

1. Convolvulus spp. (:morning glory)

2. Gibasia geniculata

3. Zebrana purpusi

والبطاطا الحلوة.

الاناتو:

كاروتينويد أصفر برتقالي ـ يوجد النبات فى أمريكا الجنوبية وأمريكا الوسطى والصبغة خليط من البكسيين ومركبات أخرى منها مركب أصفر c_{17}. الذى ينتج بفعل الحرارة.

ويوجد كل من البكسيين والنوريكسين فى صورة Cis ونسبة بسيطة منهما تتحول إلى الصورة الأكثر ثباتا trans والصورة Cis ذات لون أكثر حمرة من الصورة trans أو من المركب الأصفر C_{17} (شكل رقم ١٨).

وبذا يمكن الحصول على تدرج لونى من الأصفر إلى الأحمر. ويمكن الحصول على مادة ملونه بالاستخلاص بالماء إذا عرضت البذور إلى احتكاك ميكانيكى ـ والمتبع تجاريا هو تطريه البذور بالبخار ثم استخلاص الصبغة بواسطة بروبيلين جليكول propylene glycol ـ المحتوى على ـ KOH. أو يمكن الحصول على صورة مذابة فى الزيت بمعاملة البذور الطرية (بالبخار) او محلول مثل الكحول أو الهيدروكربونات الكلورية أو زيت نباتى.

وتوجد الصبغة فى غلاف البذرة الخارجى ـ ويمكن أيضا إزالتها ميكانيكيا. وهناك عدة طرق للحصول على الصبغة. ويمكن تحضير مسحوق جاف ميكانيكيا لتلوين المواد الغذائية الجافة أو سريعة التحضير instant foods وصبغات الاناتو غير ثابتة بالأكسدة وتتأثر بالضوء والحرارة، O_2 مثل بقية الكاروثينويدات ولكنها أكثر ثباتا عن غيرها من الملونات إذا وجدت فى الأغذية وعامل الضوء أهم فى تحللها ـ

وتوجد عدة طرق تستعمل لتثبيت اللون ـ مثل استعمال الماء الخالى من المعادن أو مركز السكر المضاف إليه ٥ و٪ حامض اسقربوط ليمنع ترسيبها فى الأشربة. وهى تتحمل الطبخ حتى درجة ١٧٥ ـ ١٨٥ °م وتستعمل مستحضرات الاناتو مع شمع العسل مضافاً إليه صمغ عربى أو صمغ طبيعى ليحول دون بهتان لون الاناتو فى عصير الموالح.

ويمكن الحصول على مستحضر ثابت اللون من البكسين بإضافة كحول الايثانول وخلات السكر sucrose - acetate مع hexaisobutyrate وزيت جوز الهند والصمغ العربى أو تثبيت البكسين بإضافة فانلين أو يوجينول أو فيتامين E. وأمكن تحضير نوع من الجبن الأصفر بإضافة الاناتو إلى ١/٢ الكمية المستعملة من الجبن ويسبب الاناتو حساسية فى الجلد urticaria (ارتكاريا واضطراب فى أوعية الدم اللمفاوية angioedema, hypersensitivity.

الزعفران:

يحتوى الزعفران على صبغات مشابهة لتلك الموجودة فى الاناتو مثل crocetin، ومركبات dicarbxylic وغيرها (شكل رقم ٢٦).

شكل ٢٦ : زعفران

CROCIN R =gentiobiose

CROCETIN R=H

الكروسين:

المركب الكاروتينويدى الوحيد الذى يذوب فى الماء وذلك لوجود شطر السكر فى جزئيه ـ وهذا مما يساعد على سهولة وكثرة استعماله فى الأغذية والمستحضرات الصيدلية. وتوجد نفس الصبغات فى عدة نباتات مثل:

1. Crocus sativus
2. C. luteus
3. Cedrela tooma.

4. Vrbascum phlemoides.

5. Gardenia jasminoides cape jasmine.

وحتى وقت قريب كان نبات الزعفران هو المصدر التجارى الوحيد للحصول على الكروسين والكروسيتين (يلزم ٦٤٠٠٠ ميسم زهرة للحصول على رطل واحد من المادة الملونة (المحتوية على ٢٥ جم كروسين) والثمن مرتفع للغاية (أكثر من ٥٠٠ دولار للرطل الواحد ـ كما أن الإنتاج محدود بسبب غلو العمالة ـ ومع ذلك فهو مرغوب حيث أنه مصدر للون والنكهه ـ وأهم سبب للمذاق المر فى الزعفران وجود مادة picrocrucin التى تنتج بتحلمؤ المنتج أثناء التصنيع ويحتوى الزعفران على بيتاكاروتين وفلافوتويدات. ويستعمل الزعفران بكثرة مع الأرز والنقائق والمشروبات والمخبوزات.

ياسمين الكاب : cape jasmine

أدى الاتجاه إلى استغلال هذه الشجرة بسبب الارتفاع النسبى لسعر الاناتو وعلى الأخص الزعفران وهى تحتوى على نفس الصبغات وليس النكهة (بكميات أكبر وسعر أرخص). وتحتوى ثمارها على ثلاث مجاميع من الصبغات:

١ ـ الكروسين.

٢ ـ iridoids.

٣ ـ فلافونويدات.

ويوجد نوع آخر من نفس النبا G. fasberi. وهو لايختلف عن السابق إلا فى الفلافونويدات. وقد عرفت ثمار الجاردينيا وبعض أجزاء النبات فى ثقافات الشرق القديمة. ويظهر الكروسين والمركبات قريبة الصلة به فى الثمار أثناء الأسبوع الثامن إلى الثالث والعشرين من النمو بينما تظهر مجموعة iridoids بعد ١ ـ ٦ أسبوع من الأزهار ـ ويحصل على الصبغة من الثمار بالاستخلاص بالماء ثم معاملتها بالخمائر (ذات الأحماض الأمينية أو البروتينات بمفعول بروتولبتى protolytic ـ فقد أمكن الحصول على ألوان ـ صفراء ـ حمراء زرقاء ـ بنفسجية زرقاء حسب الاستجابة لعوامل الحرارة وpH،

O_2ودرجة تركيزها ـ ودرجة بلمرتها (ترددها) ودرجة الاقـران conjugation في مجموعة الامينو.

ومعظم الطرق المسجلة تعتمد فى تحضيرات الجاردينيا باستعمال الكائنات الدقيقة ـ وتستعمل صبغاتها فى معظم استعمالات الزعفران السابق ذكرها ـ لذا فإن مستقبل استعمال هذا النبات كملون للأغذية أخذ فى الازدياد.

الكوشينيال (القرمز) والصبغات ذات القرابه معه:

يعتبر البعض الكوشينيال من أفضل الصبغات الطبيعية. وهذه الصبغة تستخرج تجاريا من أجساد حشرات القرمز coccid من فصيلة المفافير Coccidae أو فصيلة Aphidoidae ويوجد من هذه الصبغة عدة مستحضرات تحت أسماء عديدة منها:

١ ـ صبغة أحمر أرمينيا Armenian - red (من حشرة Porphyrophera hameli التى تنمو على الجذور والسيقان فى بعض الحشائش فى أذربيجان وأرمينيا.

٢ ـ كرمل Kermel ويحصل عليها من حشرة العالم القديم Kermis ilicis التى Kermococcus vermilis التى تنمو على بعض أشجار البلوط فوق سطح الأرض.

٣ ـ القرمز البولندى polish cochineal ويستخرج من حشرة Margarodes التى تنمو على حشائش وسط وشرق أوروبا وغيرها من الحشرات.

٤ ـ لاك Lac من حشرة Laccifera lacca التى توجد على أشجار نوع من النبق (السدر) وغيره من الأشجار فى الهند وماليزيا ـ وتعتبر هذه الحشرة مصدرا لصبغة الشيلاك shellac (اللك المصفى).

٥ ـ القرمز الامريكي Dactylopus coccus costa الذى يستخرج من حشرة تنمو متطفلة على الأجزاء الهوائية من الصبار والتين الشوكى ويحتوى الكيلو جرام الواحد من هذه الحشرات على (٨٠,٠٠٠ ـ ١٠٠,٠٠٠) حشرة كمادة خام جافة ـ وعلى الأخص توجد فى أمريكا الوسطى والجنوبية، وقد نقص المتحصل عليه من هذه الحشرات فى الوقت الحالى ـ فقد بلغ الانتاج فى جزر الكنارى (سنة ١٨٧٥) ٣٠٠٠ طن وسبب هذا التنافس مع المركبات المشييدة بالإضافة إلى ارتفاع أسعارها.

الاستخلاص:

تستخلص أجسام الإناث فى هذه الحشرات قبل وضع البيض ـ وقد تحتوى على ٢٢٪ من وزنها الجاف ـ وحاليا يستعمل فى الاستخلاص انزيمات البروتينيز pro-teinase. وتطلق كلمه كارمين كمصطلح عام لهذه الطائفة من صبغات الانثراكينونات ولكن غالبا مايعتبر على انه ليك الألومنيوم أو المغنسيوم Al, Mg - Lake لحامض الكارمينيك (شكل رقم ٢٧) مع ايدروكسيد الألومنيوم ويحتوى على ٥٠٪

شكل رقم ٢٧ : حامض الكارمينيك

حامض كارمينيك ـ وملونات اللاك مخلوط من معقدات أحماض اللاكايك Lac-caic ـ ومحاليل حامض الكارمينيك تكون معقدات مع المعادن حيث تنتج لوان ذات درجة لون hue أحمر لامع ـ وأهم تسويق تجارى لها على شكل معقدات مع الألومنيوم والصفيح tin ويستعمل الكارمين كمسحوق فى المخبوزات والشربات والمربى والمواد الغذائية الجافة (المعلبة) ويلاحظ أن الأغذية ذات pH منخفضة يحدث فيها ترسيب للون ـ وقد يكون لهذا بعض الفوائد.

شكل رقم ٢٨ : الكانت

الكانت: Alkanet (شكل ٢٨)

يستخرج بالكحول من قلف جذور نبات الشنجار Alkana tinctorio وكذلك من نبات Anchusa - tinctoria التى توجد فى جنوب أوروبا والبحر المتوسط. وهى صبغة أرجوانية شحيحة الذوبان فى الماء ـ جيدة الذوبان فى المذيبات العضوية. وتستعمل فى تلوين الحلويات والمثلوجات ـ وهى تحتوى على كربوهيدرات تشبه الانيولين تسمى fruktane.

وحاليا تجدد الاهتمام مرة أخرى بصبغة القرمز بعد دراسة مدى سميتها. فقد أوضحت الدراسة التى قام بها كل من منظمة الصحة العالمية ومنظمة الزراعة والأغذية أن الكارمين المستعمل جرعات كمادة ملونة للأغذية لاخطر منه. هذا مما أدى إلى عمل دراسات تحليلية وميكربيولوجية وفسيولوجيه عليه، وقد أمكن الحصول على صبغة انثراكينون من نبات Xenorhadus luminescens وصبغة صفراء فى أوراق وسيقان نبات Cassia mimosoides كذلك وجدت صبغات مشابهه فى نباتات

1- Gladioles segetum

2- Lithospermum erythrohizan

وقد درس التشييد الحيوى فى فطر Fusarium solani ووجد بها أكثر من عشرة صبغات وكذلك فطر Alternaria porri ونسبة لشدة ثبات وقوة تلوين الانثراكينونات والنفتاكينونات أصبح لها سمعه طيبة فى تلوين الأغذية ومستحضرات الجمال، ويمكن تثبيت اللون فى اللاك فى الأطعمة التى تحتوى على كحول أو جلسرين أو السربيتول بإضافة أحماض الخليك ـ اللبنيك ـ الترتريك ـ الماليك. الكبريتيك Hcl.

الكركم : Turmeric

مركب فلورى أصفر يستخرج من ريزومات أنواع من جنس الكركم

1. Curcuma longa.

2. C. domestica.

وجميعها تحتوى على ثلاث صبغات:

١ ـ كركومين

٢ ـ demethoxy curcumin.

٣ ـ bisdemethoxy curcumin (شكل رقم ٢٢) إلى جانب مركبات تتسبب فى النكهه مثل termerone ورروسينونول ـ gingeroni وفيلاندرين ـ ويحصل على الصبغات ومسببات النكهة معا باستخلاص الريزومات باستعمال الايثانول ثم

التخلص من الأخير تحت التفريغ حيث ينتج راتنج زيتى القوام داكن اللون ـ كما يمكن الحصول على ملونات الكركم بدرجات مختلفة النقاوة من الراتنج وأحيانا يستعمل الاثير للاستخلاص ثم التخلص من المذيب حيث يذاب الراسب (المتبقى) فى زيت نباتى، كذلك استعملت خلات الايثايل، ويبلغ الانتاج العالمى للكركم حوالى ١٦٠,٠٠٠ طن سنويا ـ ويتأثر كل من الراتنج وملونات الكركم بالضوء والمحاليل القلوية حيث يتغير اللون.

وأمكن الحصول على مستحضرات ثابتة بالتجفيف بالرذاذ واستعمال حامض الليمونيك أو نشا الذرة الشمعى وسترات الصوديوم. والمنتج المفلف encapsuluted يظل ثابتا لعدة أسابيع فى درجة حرارة ٣٥°م وقد يستعمل أيضا لهذا الغرض جيلاتين وحامض ليمونيك. والكركومين لايذوب فى الماء ولكن معقداته مع المعادن هى التى تذوب.

ويمكن تحضير ملونات الكركم بامتصاصها على مسحوق سليلوز فائق النعومة كما استعمل الجلسرين لتقليل المذاق المر. ويستعمل طريقة HPLC للتحليل ـ وتوجد مستحضرات يشترك فيها الكركم والاناتو وهذه غالبا ماتكون أكثر ثباتا ـ ومستخلصات الكركم ليست لها القدرة على إحداث طفرة جنينية mutegenic حتى بعد التحفيز بالمستخلص الميكروسومى microsomal لكبد الثدييات.

كما أن مستخلصات الكركم وصبغاته الثلاثة تعمل على تقليل مفعول السالمونيلا ـ وإضافة الكركم مع الأناتو تمنع نمو بعض الكائنات فى الزبادى. وهذه الصبغات الأخيرة سوف تزيد الطلب على الكركم فى صناعة الأغذية ـ ويستعمل الكركم فى المخللات والحساء والمستحضرات المعلبة والحلويات والمسطردة.

القرطم:

أحيانا يسمى الكارتامين ـ ويحضر من أزهار نبات القرطم Carthamus tinctorius ـ وهو مستحضر أصفر إلى أحمر. وهذه الأزهار تحتوى على ثلاث أنواع من الشالكونات chalcalcon.

١ ـ كارثامين.

٢ ـ أصفر القرطم (أ).

٣ ـ أصفر القرطم (ب) بالإضافة إلى عدة بادئات وتحتوى الأزهار الصفراء الطازجة على بادئ كارتامين الذى يتأكسد مكونا كارتامين أحمر وإذا عومل الكارتامين بحامض Hcl مخفف ينتج مركبين متشابهين isomers (كارثامين أحمر وايزوكارتامين أصفر ـ والتحلمؤ الحامضى ينتج عنه جلوكوز و عدد ٢ اثنين) جلوكون وهما الفلافونان كارتاميدين، ايزوكارتاميدين (شكل رقم ٢٩) ويتسبب فى تكوين الكارتامين فعل أكسدة أو فعل أنزيمى فى خطوة واحدة.

شكل رقم ٢٩ : صبغات القرطم

أ = كارتامين

ب = أصفر القرطم أ

جـ = أصفر القرطم ب

وبعض المواد الخارجية exogenous (مثل الكحول الأحماض والأمينية والأمينات والأحماض الكربوكسيليه والايثرات) ينتج عنها تحول باثوكرومى bathochromic

shift بلون أحمر بينما بعض الايثرات والأحماض الدهنية (فيما عدا حامضى الفورميك والخليك) ينتج عنها تحول هيبوكرومى hypsocromic shift بلون بنفسجى.

والطريقة التقليدية فى الاستخلاص هى استعمال الماء مع البتلاف أو سحق البتلات قبل الاستخلاص لمساعدة الأكسدة، ويستعمل اللون الأحمر أو الأصفر لتلوين الأناناس والزبادى.

ولتنقية الصبغات الثلاثة يستعمل طريقة الامتصاص على راتنج تشييدى أو سليلوز وتوجد شراهه affintity فى امتصاص الكارتامين على السليلور وبهذه الطريقة يمكن الاحتفاظ باللون الأحمر للكارتامين لمدة ١٠٠ سنة أو أكثر بدون تغيير (Saitos ef-feel) كما أمكن الحصول على مستحضرات ملونة باستعمال السليلوز مع الشيتين chitin أو مشتقات السليلوز.

وهذه المنتجات توجد منتشرة فى الماء أو فى الزيت. وقد أمكن استغلال تقنيه زراعة الأنسجة فى الحصول على المواد الملونة من القرطم حيث تزرع خلايا البراعم الزهرية فى اجار ثم نقلها إلى مزارع مائية من السليلوز. وعند إضافة مركب كيتوزان chitosan أمكن رفع الحصيلة من ٥ إلى ٥٠ جم/ لتر ويعتبر الكارتامين الشالكون الوحيد المستعمل فى التلوين.

موناسكس : Monascus

يضم جنس Monascus عدة فطريات تنمو على منابت صلبة على الأخص الأرز المبخر steamed rice وعملية الاتحاد بين الفطر والمنبت معروفة منذ القدم فى بلاد الشرق والجنوب وأول ماجاء ذكره فى هذا الأمر فى الطب الصينى. وحسب التقاليد الشرقية فإن أنواع هذا الجنس كانت تنمو على الأرز ثم يؤكل الأرز والفطر معاً أو تجفف وتطحن وتخلط مع الطعام ـ وكانت تستعمل مع الخمور وخثارة اللبن(curd) وملون عام للأغذية ـ وحاليا تنتج كل من اليابان والصين كميات تجارية من هذه المنتجات.

البناء الكيماوى للموناسكس : (شكل رقم ٣٠)

شكل رقم ٣٠ : صبغات موناسكس

Monascin	R = $c_5 H_{11}$
Ankaflavin	R = $c_7 H_{15}$

Rubropunctatin	R = $c_5 H_{11}$
Monascorubin	R = $c_7 H_{15}$

Rubropuntamine	R = $c_5 H_{11}$
Monascorubramine	R = $c_7 H_{15}$

وأهم هذه المركبات :

1 - Monascin 2 - ankaflavin	صفراء
3 - rubropunctin 4 - monascorubin	حمراء
5 - rubropunctamin 6 - monascarubramin	أرجوانى

(malted rice dye) monascus - red

وقد أمكن الحصول على صبغة من طحلب M. purpureus الذى ينمو على الأرز والقمح تعتبر الصبغات الحمراء والصفراء نواتج ثانوية فى عملية الأيض فى الفطريات بينما الصبغات الأرجوانية تعتبر نواتج تحولات فعل أنزيمى للصبغات الحمراء والصفراء وتتفاعل الصبغات الحمراء مع مركبات محتوية على مجموعات أمينية لتكوين مركبات تذوب فى الماء.

وتتفاعل صبغات موناسكس مع السكاكر الأمينية والكحولات والايمينوات والايثانول والبروتينات والأحماض الأمينية ومصل البقر bovine serum والكازيين والجلوتين والاحماض النويه للحصول على مستحضرات تذوب فى الماء ثابتة مع الحرارة والأكسدة الضوئية. كانت الموناسكات تنمو على منابت غلال صلبه حيث يطحن الخليط ويستعمل للأكل وقد أصبح من الواضح إمكانية زراعة الفطر فى وسط مائى أو نصف صلب.

وتوجد عدة دراسات للحصول على أفضل إنتاج للصبغات فى مجموعة من المزارع الفطرية. كذلك دراسة العوامل التى تؤثر فى هذا الانتاج مثل الرطوبة ,PH، والمنابت المختلفة (مثل الردة ـ النخالة ـ ودقيق الأرز والشعير والقمح والذرة) وكذلك (العسل الأسود المولاس).

وتوجد عدة طرق اقتصادية تستعمل فيها أنواع من جنس هذا الفطر-M. purpure us حيث يضاف إلى المنبت عنصر الزنك لزيادة إنتاجية الصبغة الحمراء والصفراء. كذلك درست إنتاجية أفضل باختيار طفرات ناتجة من ضوء فوق البنفسجية أو ناتجة من اندماج البروتوبلاست.

وهذه الفطريات تنتج الميثانول والانزيمات المصاحبة ومركب monasculin الذى يتدخل فى أيض الدهن بما يمنع تكوين الكولسترول. كذلك إنتاج المضادات الحيوية ومخفضات ضغط الدم المرتفع وكذلك مواد زغبية صوفيه ملساء floculants. وعند استعمال صبغات هذه الفطريات كملونات للأغذية يجب استبعاد المركبات السابق ذكرها أو العمل على منع تكوينها.

ومن الطبيعى فإن وجود المضادات الحيوية مع الملونات فى الأغذية أمر غير مرغوب فيه فى حالات كثيرة وقد وجد فى قطر M. purpureus أنه كلما زادت كمية المضاد الحيوى ـ وأمكن إضافة الخلات إلى المثبت أو قفت إنتاج المضاد الحيوى وزادت إنتاجية الصبغة.

وهذه الصبغات شحيحة الذوبان فى الماء. لكنها تذوب فى الكحول وبعضها مثل monascorubrin تذوب فى الأثير والميثانول والبنزين والكلوروفورم وحامض الخليك والاسيتون ولاتذوب فى اثير البترول. كما أنها ثابتة فى درجة حرارة ١٢٠°م والملونات الناتجة من هذه الميكروبات لها أفضلية حيث أنه يمكن إنتاجها بأى كمية مطلوبة ليست عرضه لتقلبات الطبيعة والأسعار وهى تستعمل فى منتجات اللحوم والمنتجات البحرية والمربى والمثلوجات ,Ketch - up.

ملونات أخرى:

بالإضافة إلى ماسبق تحتوى أفراد بعض المجموعات النباتية على صبغات نذكر منها:

١ ـ rubrolone (Streptomyees echinoruber وينتج من بكتيريا

وهى صبغة حمراء تستعمل فى مخاليط الأشربه الصلب فى الماء

٢ ـ (Streptomyees echinoruber صبغة زرقاء من نوع آخر من نفس الجنس

٣ ـ berberin (Phelodendron amurens صبغة صفراء من قلف نبات

وكذلك من حشب جنس Berberis ـ وهو مركب ايزوكينولين.

ويوجد فى جنوب أفريقيا نبات من جنس Brackenridgea يحتوى على أربع أنواع من الشالوكونات. وقد استعملت صبغات البكتريا فى المجملات ويوجد فى الفجل الأحمر المملح صبغة صفراء (β – carboline) وفى جذور العرقسوس صبغة صفراء. وقشر الفاصوليا يوجد به صبغتان، أحمر بنى وأحمر بلون الكريز.

وبعض أنواع الفطر Tolypocladium inflatum ينتج صبغات بيضاء ـ حمراء ـ برتقالية ـ بنية وهذا الكائن يستعمل للحصول منه على عامل مناعى -immunosup pressive وهو مركب معروف يسمى cycloporin ويمكن الحصول على اللون كناتج ثانوى.

وهناك الكثير من هذه الصبغات التى تجرى دراستها واستعمالاتها.

نظرية مستقبلية

إن الحصول على ملونات طبيعية يتوقف على مصادر منها:

١ ـ من النباتات والحيوانات المتخصصة فى إنتاجها.

٢ ـ كنواتج ثانوية.

٣ ـ حديثا زراعة الخلايا والأنسجة والتقنية الحيوية.

المجموعة الأولى يمثلها فى النبات الأناتو ـ القرطم ـ الكركم ـ وفى الحيوان الحشرات الكوشينيال وبعض الخنافس المجموعة الثانية يمثلها الكاروتينويدات مثل كانتاكسين بيتاكاروثين ابوكاروتينال ثم الانثراكينونات (بعد تهيئها لهذا الغرض) والمجموعة الثالثة وهى تنتج مركبات تستعمل أيضا فى الصيدلاينات وفى عمليات التخمر.

وتعتبر الدراسة والبحث المكثفين فى ملونات الموناسكس أحد الأمثلة الواضحة لمدى التقدم فى هذا المجال، وفى هذا الصدد نذكر الحصول على صبغة حمراء جديدة مصاحبة لإنتاج حامض الجبرليك من فطر Gibberela fujikuroi. وهذا المركب يختلف عن قلويدات الاندول المعروفة.

وعن طريق الاستنساخ فى بكتريا القولون E. coli باستعمال انزيم تيروزينير tyros-inase أمكن الحصول على صبغة الميلانين ذات الأهمية الصيدلية لصبغ الجلد -tan

ning ويوجد العديد من الدراسات فى تقنية زراعة الأنسجة لإنتاج الألوان النباتية أو النكهة على سبيل المثال من البطاطا الحلوة (انثراكينونات) ومن الكرنب الأحمر ومن نبات perila (beafsteck plant) ومن الكركدية وكذلك نبات Oenthera (evening primrose) وأمكن بهذه التقنية الحصول على leucoantho -cyanin بتخمر جنين حبة القمح والشعير والطماطم والكروسين من خلايا بتلات الأول ومياسم الثانى. (وهذا الأخير دراسة مشجعة لارتفاع تكاليف الزعفران بالزراعة التقليدية وكذلك البيتانين من خلايا البنجر وهذه المركبات تستعمل فى الصيدلانيات والمجملات والأغذية.

إن الحصول على المركبات بالكيمياء التشييدية أو التشييد الحيوى تكتنفها عدة عوامل:

١ ـ بعض المستحضرات الكيميائية يصعب الحصول عليها كيميائيا ـ لذا يستعمل التشييد الحيوى مثل ternatins الترناتينات وهذه الانثوسيانينات تعتبر أشهر المركبات النباتية ثباتا حتى الآن.

٢ ـ بعض المصادر الطبيعية تحتوى على مكونات عديدة مثل الياسمين (به ٣٠٠ مركب) لذا فإن تسويقه محدود ـ وهذا يحد من الإنتاج بالتشييد الحيوى. ونكهة البن (بها ١٠٠٠ مركب) ويمكن استعمالها كمادة مناسبة لزراعة الأنسجة ـ والعنب به ٣٠ انثوسيانين وفى نبات التوت الأزرق blue berry ١٥ مركب). وعدد الانثوسيانينات فى نبات ما قد لايكون عائقا فى التشييد الحيوى حيث أنه ليس كل المكونات تكون ضرورية لانتاج مواد ملونة جيدة.

٣ ـ المقدرة على الحصول على سلالات أو شروط يصبح بموجبها فى الإمكان الحصول على تركيزات أعلا من المركبات المطلوبة ـ مثل إمكانية الحصول على ١٠٠ ضعف زيادة فى إنتاج. البربرين من نبات Thalictrum minus باستعمال زراعة الأنسجة ـ كما أنه أمكن زيادة مادة الشيكونين shikonin فى جذور نبات Lithospermun بمقدار ٨٤٥ ضعف.

الكرملات والميلانويدات : Caramels, melanoids

تعتبر هذه المواد الملونة ناتج عرض (اصطناعى artifact) كما أنها يمكن أن توجد فى الأغذية دون تدخل من الإنسان ـ فأحيانا يكون العسل داكن اللون وليس للفعل الانزيمى أى تدخل إذا تحول إلى اللون البنى ـ وتحضر الكرملة من عدة مواد كربوهيدراتية مثل الدكستروز dextrose ـ سكر محول ـ وسكر اللبن. وشراب المولت والنشا خاصة محلول سكر القصب.

ففى البداية يكون لون الشراب عديم اللون ثم يبدأ فى التحول إلى اللون الكهرمانى الأصفر ـ amber ثم يصبح داكنا بنيا مثل المولاس (العسل الأسود) وترجع تسمية الميلانويدات بهذا الاسم نسبة إلى افتراض التشابه مع صبغة الميلانين الطبيعية.

ومع ذلك فإن الميلانين الطبيعى يحتوى على (٩ ٪) نتروجين بينما الأخرى يوجد بها (٣ ٪) نتروجين فقط. بالإضافة إلى ذلك فإنها الناتج النهائى من تفاعل السكاكر المختزلة والمركبات النتروجينية القاعدية ـ بينما الميلانين ينشأ من التيروزين tyrosin بطريقة مختلفة تماما.

والكرملات مجموعة مواد غير سهلة التعريف أو التحديد حيث أنها تحتوى على خليط من مواد متطاير وغير متطايرة ذات وزن جزئى صغير (مثل الكحولات ـ الدهيدات ـ فورانات وبعضها قد يحتوى على مواد سامة. وهى ذات وزن جزئ عال يتراوح بين ١,٠٠٠ ـ ٢٠٠,٠٠٠. وقد يصل عدد الكرملات إلى أكثر من ١٥ نوعا.

وعلى حسب كمية النتروجين بها يمكن تحديد نوعيتها ودرجة ذوبانها. وهى ثابتة فى درجات الحرارة لكنها تتأثر بالضوء . وللحصول على أفضل استعمال للكرملات هو تجنب ترسيبها إذا أضيفت للأغذية. لذا يفضل لهذا الغرض أن تكون الكرملة ذات شحنة سالبة وفى وسط حامضى(pH (٢) أو أقل). ولايعرف الكثير عن طبيعة الكرملة فى السكر.

ويمكن بالتحكم فى سير العملية ـ (التفاعل) ـ الحصول على عدة درجات لونية حسب الطلب. وحيث أن تركيبها معقد وغير محدد فإنها تكون فى نظام غروى فى وسط مائى. وقد يضاف إلى السكر نشادر (أمونيا) أو أملاح النشادر أو الكبريتات والناتج السكرى المحضر من محلول السكر له رائحة بدون إضافة مواد أخرى ويسمى شراب الكرملة caramel - syrup وأحياناً يسمى محروق شراب السكر burnt sugar syrup. والكريم كارمل creme - karmel خير مثل لمنتج كرملى.

ومن الوجهة الاقتصادية تعتبر الكرملات أكثر مناسبة من غيرها فى التلوين. وأهم استعمالاتها فى المياه الغازية والكحولات والمخبوزات.

ملحوظة:

يلاحظ فى المشمش المجفف أنه بمرور الزمن يصبح المذاق غير مقبول. وهذا قد يرجع للمواد الناتجة من تحلل السكر. وعليه فإن بعض المواد التى تذوب فى الماء تصبح غير قابلة للذوبان.

وهذا النوع من التحول إلى اللون البنى غير انزيمى. ويمكن التحكم فى هذا النوع من التحول إلى اللون البنى الغير انزيمى بالتحكم فى درجة الحرارة فى المخازن.

الفحم الأسود:

يحضر من مواد نباتية عادة من البيت peat باحتراقه الكامل لإنتاج كربون ذائب. ويستعمل فى أوروبا ـ غالبا ـ فى الحلويات (غير مسموح به فى أمريكا). والكربون المسحوق ذو جسيمات فائقة النعومة (أقل من ٥ ميكرون). لذا يتخذ الحذر فى استعماله.

وعادة مايباع فى صورة عجينة لزجه حيث يكون الفحم معلقا فى شراب جلوكوز وهو صبغة شديدة الثبات.. ويستعمل لتزيين الأطباق فى المناسبات باللون الأسود.

قائمة المراجع

1 - The British Food Monufacturing Industries Research Association, Scientific and Technical Review, No. 130, March 1992.

2 - Food Engineering, May, 1977, 66 - 72.

3 - Handbuch der Lebensmittelchemie, Gesamtredaktion, J. Schormuller, Springer Velg. 1976 Berlin.

4 - Natcol , (Natural Food Colors) Basel Switzerland , C / o Hoffnan, La Roche.

5 - Carotenoids, Otto Isler, 1971 Birkhauser Verg. Basel.

6 - CRC Handbook of Colors Additives vol. I, Thomas Furia CRC Press 1980, Cronwood Parkway, Cleveland, Ohio.

7 - American Institut of Bakery, Technical Bulletin, (Colors) April 1982 vol. IV, Issue 4 Editor Donald Dubois.

8 - Handbook of US Colorants, Foods Drugs and Cosmetics Daniel M. Marmion, (Interscience Publications) A. Willey,

9 - Advances in Pigment Cell Research, Proced. of Sympos. Lectures from the 13th Intern. Pigment cell conference, held in Tucson, Arizona, Okt. 5 - 9 (1986).

10 - Anthocyanins as Food Colorants, a Review, Robert L. Jackson and Marvin A. Tung, J. of Food Biochemistry, 11 (1987) 201 - 247 201 - 247.

11 - Current Aspects of Food Colorants, Paper presented at a sympos. given in conjunction with the 173rd meeting of the Amererc. Chem. Soc., March 20 - 25, 1977, New Orleans CRC Press Inc. 1977.

12 - Food Manufacturing 25 - 30 Jan. 1990, Coloring what comes naturally.

13 - American Ass. of Cereal Chemists Inc. (1991), Cereal Foods World (949 - 953) A Primer on Natural Colors.

14 - Food Marketting & Technology, Feb. 1993, Food & Drink Colors from Natural Sources.

15 - Introduction of the World of Natural Colors, UNIDO (Vienna) 29 Aug. 1990.

16 - a) Dragoco Reports Holzminden Germany, Dragocolor - Coloring Foodstuffs and Food Colors.

b) Harmless Food Colors Jan . 1981.

17 - Intern. Ass. of Color Consultants (IACC), Geneve, Switzerland.

18 - Code of Federal Regulations, 21 Parts 1 - 90, 170 - 199.

19 - Colors of Foods, Gordan Mackinney & Angella Little, Westpoint Conn. USA The AVI Publ. Comp. Inc. 1962.

20 - The Biochemstry of natural Pigments, Cambridge Univ. Press 1983.

21 - Die Kulturpflanzen der Tropen & Subtropen, S. Rehm & G. Espig, Ulmer Verg. 1984.

22 - Kalsec Inc. 3713 West Main, Kalamazo MI USA.